Beitrag zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe.

Von der
Technischen Hochschule in Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ralph Schwemer
aus Berlin-Friedenau

Referent: Prof. Dr. Fritz Straus.
Korreferent: Prof. Dr. O. Ruff.
Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1929.

BRESLAU 1930.
SCHLETTER'sche BUCHHANDLUNG
(Franck & Weigert)
Inhaber: A. Kurtze.

Beitrag zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe.

Von der
Technischen Hochschule in Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ralph Schwemer
aus Berlin-Friedenau

Referent: Prof. Dr. Fritz Straus.
Korreferent: Prof. Dr. O. Ruff.
Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1929.

BRESLAU 1930.
SCHLETTER'sche BUCHHANDLUNG
(Franck & Weigert)
Inhaber: A. Kurtze.

*24887

Herrn Professor Dr. Dr. med. h. c. Fritz Hofmann danke ich an dieser Stelle für die mir bei Ausführung der vorliegenden Arbeit mit Rat und Tat gewährte Unterstützung.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

I. Polymerisation von Cyclohexen.
   1. Verlauf des Polymerisationsprozesses.
   2. Darstellung, Eigenschaften und Struktur von dimerem Cyclohexen.
   3. Darstellung und Struktur von trimerem Cyclohexen.
   4. Das tetramere Cyclohexen und die höheren Polymeren.

II. Derivate von dimerem Cyclohexen.
   1. Einwirkung von Halogenwasserstoff auf dimeres Cyclohexen.
   2. Bromierungsprodukte von dimerem Cyclohexen.
   3. Reaktionen zwischen dimerem Cyclohexen und Schwefelsäure.
   4. Einwirkung von Benzopersäure auf dimeres Cyclohexen.

III. Darstellung und Polymerisation von Cyclopenten.
   1. Darstellung von Cyclopenten.
   2. Polymerisation von Cyclopenten.
   3. Die Kondensationsreaktionen bei der alkalischen Reduktion von Cyclopentanon.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546319_0112

Einleitung.

Die Geschichte der Chemie kann man in verschiedene Perioden einteilen, welche sich durch die Art unterscheiden, wie der Forscher den Erscheinungen der Natur gegenübertritt.

Die schnelle Entwicklung, welche der Physik und der physikalischen Chemie in den letzten Jahrzehnten beschieden war, hat unsere Methoden zur Beobachtung der Natur derart verfeinert, daß wir heute beginnen, auch in den Verlauf der kompliziertesten Naturvorgänge einen tieferen Einblick zu gewinnen.

Dieser Tendenz folgend, begnügt sich heute auch die organische Chemie nicht mehr mit der Beschreibung einfacher Grundkörper und deren weiterem Aufbau, sondern man ist dazu übergegangen, sich mit jenen komplizierten Produkten zu beschäftigen, welche bisher nur die Natur selbst im Zusammenhang mit den tierischen und pflanzlichen Lebensvorgängen hervorbringen konnte.

So hat man in letzter Zeit den Eiweißsubstanzen, der Cellulose und Stärke, dem Kautschuk und nicht zuletzt auch der Kohle besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

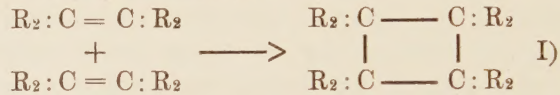
Diese Studien führten zu dem Ergebnis, daß in der Natur eine Art der Synthese ganz besonders verbreitet ist, welche auf der Zusammenlagerung vieler gleicher Moleküle eines einfachen Grundkörpers beruht. Diese an der Natur so vielfach beobachtete Art des Aufbaus hat man dann mit Erfolg auch im Laboratorium zur Anwendung gebracht, und so auf einfache Weise viele Stoffe hergestellt, deren Gewinnung auf anderen Wegen nur schwer oder gar nicht gelingt.

Hatte man alle Vorgänge dieser Art zunächst unter dem Begriffe der Polymerisation vereinigt, so stellte es sich bald heraus, daß die Art der Verkettung einzelner Moleküle sehr verschieden sein kann.

Sind die Kräfte, welche die intermolekulare Bindung herstellen, von geringerer Größenordnung, als die Valenzen zwischen Einzel-

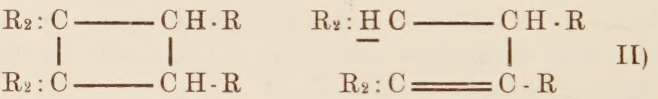
atomen im Molekül, so spricht man von Assoziation oder Nebenvalenzbindung.

Ein einheitlicher Körper im Sinne der Strukturtheorie kann durch Polymerisation erst dann entstehen, wenn Hauptvalenzbindung eintritt. Bleibt dabei die Anordnung der Atome im Einzelmolekül unverändert, so spricht man von echter Polymerisation. Ein solcher Fall z. B. tritt ein, wenn zwei Olefinmoleküle sich unter Aufspaltung der Doppelbindungen und gegenseitiger Absättigung der freien Valenzen zu einer neuen Verbindung vereinigen, welche nun einen Vierring enthält (I):



I)

Derartige Ringsysteme sind meist sehr unstabiler Natur, und es wird daher oft Stabilisierung unter Änderung der atomaren Anordnung eintreten. Wenn z. B. unser Olefin ein der Doppelbindung benachbartes Wasserstoffatom enthält, so kann durch Wasserstoffwanderung im Sinne der Formel II Stabilisierung eintreten, wobei allerdings die primäre Bildung des Vierringsystems meist nur hypothetischer Natur ist:



II)

Derartig verlaufende Vorgänge gehören zu den Kondensationsreaktionen.

Die Unterscheidung dieser drei Arten intermolekularer Zusammenlagerung ist bei niedrig polymeren Produkten meist leicht durchzuführen. Die Schwierigkeiten vergrößern sich jedoch, je höher polymere Stoffe man zu untersuchen hat.

Es ist den grundlegenden Arbeiten Staudingers[1]) vorbehalten geblieben, bei derartigen hoch polymeren Körpern die Art der intermolekularen Bindung zu klären. So lassen seine Untersuchungen über das unlösliche kristalline Polyoxymethylen den Schluß zu, daß die Gitterkräfte, welche die Moleküle zum Kristall formen, die Stärke von Hauptvalenzen erreicht haben, Kristall und Mole-

[1]) Vgl. Zusammenfassung der Arbeiten Staudingers, B. 59/3019.

kül also identisch sind. Diese Anschauung läßt sich auch auf andere Körper mit gleichen Eigenschaften, z. B. die Faser der Zellulose, übertragen.

Beim Kautschuk und anderen kolloidlöslichen Stoffen, von welchen disperse Lösungen niemals zu erreichen sind, nimmt Staudinger eine analoge Identität zwischen Molekül und Kolloidteilchen an. Solche als „Eukolloide" bezeichnete Stoffe zeichnen sich vor den Assoziationskolloiden durch größere Beständigkeit gegen chemische Eingriffe aus, sie verlieren ihren kolloidalen Charakter erst durch reguläre Abbaureaktionen. Hier bleibt allerdings die weitere Assoziation der Kolloidteilchen im festen Zustand möglich.

Die Anschauungen Staudingers würden am besten zu stützen sein, wenn man über das Molekulargewicht hochpolymerer Stoffe exakte Untersuchungen anstellen könnte. Hier haben sich aber große Widersprüche ergeben. Während z. B. Staudinger dem Kautschukmolekül auf Grund seiner Messungen in Benzol Werte zugrunde legt, welche die Zahl 10 000 bei weitem übersteigen, konnte Pummerer[1]) in Campher und Menthol Molekulargewichte feststellen, welche zwischen 1200 und 600 lagen.

So widerspruchsvoll diese Resultate an sich noch sind, so geht aus ihnen doch zum mindesten hervor, daß die Stärke von Haupt- und Nebenvalenzen bei hoch polymeren Körpern nahezu gleich wird, und daß solche Körper jedenfalls aus Grundmolekülen aufgebaut sind, deren Polymerisationsgrad bereits ein sehr hoher ist.

Jedenfalls hat die Polymerisationschemie ihre große Bedeutung gerade durch die Tatsache erlangt, daß die Vereinigung der Moleküle bis zu einem hohen Grade unter Hauptvalenzbindung vonstatten geht. Es gelingt nicht nur mittels dieser Art der Synthese, hoch molekulare Produkte, wie den Kautschuk, aufzubauen, sondern in vielen Fällen sind auch sämtliche niedrigen Polymerisationsstufen, bis zum Dimeren, zu fassen.

Am Schlesischen Kohlenforschungs-Institut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Breslau hat man sich mit der Polymerisationschemie ganz besonders deshalb beschäftigt, weil man annehmen kann, daß auch die Bildung der Kohle wahrscheinlich von Polymerisationsvorgängen begleitet war. Auch treten diese bei den üblichen Me-

---

[1]) Pummerer, Zeitschrift f. angew. Chemie, 40/1168.

thoden zur Veredelung der Kohle häufig auf. Derartige Reaktionen sind jedoch zu kompliziert, als daß wir sie heute schon vollständig überblicken könnten. Den Weg zu ihnen müssen wir uns erst ebnen durch systematische Untersuchungen der Polymerisationsvorgänge an geeigneten Grundkörpern. Jm Zusammenhang hiermit gelang es M. Otto [1]) am Breslauer Kohlenforschungs-Institut, durch Polymerisation von Äthylen ein Öl zu erhalten, welches sich in allen Eigenschaften mit den besten amerikanischen Schmierölen messen kann.

Otto war es auch, der das Cyclohexen erstmalig polymerisiert hat. Da hierbei eine Reihe mehrkerniger Kohlenwasserstoffe der Cyclohexanreihe entstehen, bietet sich die Möglichkeit, die Chemie dieser bisher sehr schwer zugänglichen Körperklasse systematisch zu erforschen. Dasselbe, was vom Cyclohexen gilt, ergibt sich auch beim Cyclopenten, welches erstmalig von C. Wulf polymerisiert worden ist.

Ich habe es mir daher zur Aufgabe gemacht, diese Vorgänge genauer zu untersuchen, die Struktur der entstehenden Körper so weit wie möglich aufzuklären und ihre chemischen Eigenschaften zu erforschen.

---

[1]) M. Otto, Gewinnung von Ölen aus Aethylen, Brennstoff-Chemie, 8. Jahrg. Heft 20.

Allgemeiner Teil.

I. Polymerisation von Cyclohexen.

1. Verlauf des Polymerisationsprozesses.

Im Gegensatz zu Dihydrobenzol, welches, wie alle Kohlenwasserstoffe mit konjugierter Doppelbindung äußerst leicht polymerisiert werden kann[1]), ist das Cyclohexen als eine schwer polymerisierbare Substanz zu bezeichnen. Erst durch Anwendung kräftig wirkender Katalysatoren ist die Reaktion in die Wege zu leiten. Ihrer Natur nach sind die entstehenden Produkte von denen aus Dihydrobenzol völlig verschieden. Entsteht dort neben dem dimeren Kohlenwasserstoff im wesentlichen nur ein hoch polymeres Produkt mit kautschukartigem Charakter, so kann man hier die zwei-, drei- und vierfach molekulare Form als Hauptprodukt betrachten, während nur noch geringe Mengen ein höheres Molekulargewicht zeigen. Alle Stufen zeichnen sich durch große Beständigkeit aus und lassen sich bis zum tetrameren Produkt leicht durch fraktionierte Destillation trennen.

Es ist anzunehmen, daß auch in den höher polymeren Anteilen sich alle möglichen Molekülgrößen vorfinden, ihre Reindarstellung war jedoch bisher infolge der immer kleiner werdenden Siedepunktsdifferenzen und immer höher werdenden Siedepunkte selbst nicht mehr möglich.

Wir haben bei Anwendung des Kathodenvakuums schließlich Siedepunkte beobachtet, welche über 300° hinausgingen.

Mit Molekulargewicht und Siedepunkt zusammen stieg auch die Viskosität der Produkte gleichmäßig an. Die höchsten Fraktionen hatten den Charakter von durchsichtig bernsteingelben Harzen, welche vollkommen fest waren. Die hohe Beständigkeit dieser Produkte, welche sich selbst bei mehrfacher Destillation nicht ver-

---

[1]) Vgl. F. Hofmann und P. Damm, Mittlg. a. d. Schles. Kohlenforschungs-Institut, Bd. II, S. 97 ff.

ändern, kann als Beweis dafür angesehen werden, daß keine allzu hoch polymeren Produkte entstanden sind, das Molekulargewicht also von geringerer Größenordnung sein muß, als bei den hoch polymeren Derivaten z. B. des Dihydrobenzols. Unter den Katalysatoren, welche die Polymerisation von Cyclohexen hervorrufen, steht, wie man am hiesigen Institut bereits festgestellt hatte, Borfluorid an erster Stelle. Bei Verwendung von ganz reinem Borfluorid und möglichst trockenem, über Natrium destilliertem Cyclohexen bei Zimmertemperatur konnten wir feststellen, daß nach sechs Tagen 57% des Cyclohexens polymerisiert waren. Die Geschwindigkeit der Polymerisation wird aber um ein Vielfaches vergrößert, wenn man dem Cyclohexen bis zu 0.2% Wasser zusetzt, oder, mit Flußsäure vermischtes Borfluorid anwendet. Schließlich ist von anderer Seite am hiesigen Institut festgestellt worden, daß Flußsäure allein nur sehr wenig polymerisierend wirkt.

Ein Flußsäure-Borfluoridgemisch besitzt also die stärkste polymerisierende Kraft. Aus dem Auftreten intensiver gelbroter und brauner Färbungen, welche bei Einleiten des Gasgemisches in Cyclohexen auftreten, beim Auswaschen mit Wasser aber wieder verschwinden, kann man darauf schließen, daß farbige Molekülverbindungen zwischen Cyclohexen, Flußsäure und Borfluorid als Zwischenprodukte bei der Polymerisation auftreten. Eine Ausscheidung derselben in harzigem Zustande, wie sie von M. Otto am Äthylen beobachtet wurde, tritt hier jedoch nicht ein.

Wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Polymerisation übt ferner auch die Höhe der Temperatur aus. Auch nach wochenlangem Stehenlassen konnten wir bei Zimmertemperatur höchstens 65% polymerisiertes Cyclohexen im Reaktionsgemisch nachweisen. Setzt man jedoch die Polymerisation bei 100° fort, so kann man bereits nach einem Tage etwa 90% Polymerisationsprodukte feststellen. Bei diesen Versuchen ergab sich ferner, daß die Höchstausbeute an dimerem Cyclohexen mit 45% wohl in der Kälte erreichbar ist, daß aber die Bildung der höheren Polymeren im wesentlichen erst bei erhöhter Temperatur einsetzt. Betrug die Ausbeute an höheren Fraktionen bei Zimmertemperatur nur 14%, so steigt ihre Menge bei Anwendung einer Temperatur von 100° bis auf 40%.

Noch ein weiterer sehr wesentlicher Faktor für den Verlauf der Reaktion ist zu erwähnen: der Reinheitsgrad des Cyclohexens.

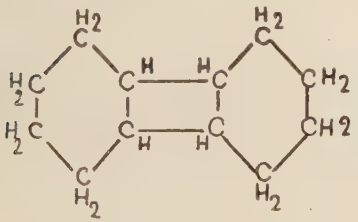
Wenn diese Flüssigkeit längere Zeit lagert und hierbei oft mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, so erfährt sie eine sehr wesentliche Veränderung. War sie vorher fast ohne Rückstand destillierbar, so hinterläßt sie nun eine beträchtliche Menge höher siedender Produkte, welche sauerstoffhaltig sind und öfters, wie mir Herr Professor Hofmann mitteilte, auch explosive Eigenschaften zeigen. Solches Cyclohexen reagiert im Gegensatz zu Produkten geringeren Alters sehr lebhaft mit Natrium und muß zur Reinigung oft tagelang mit beträchtlichen Mengen davon am Rückflußkühler erhitzt werden. Wir haben dann oft trotz sorgfältigster Reinigung bei der Polymerisation sehr schlechte Ausbeuten erhalten, was wahrscheinlich auf den hemmenden Einfluß irgendwelcher schwer entfernbarer Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Wenn man also vergleichende Messungen über den Polymerisationsgrad unter verschiedenen Bedingungen ausführen will, so ist stets das gleiche, möglichst frische Material zu verwenden.

2. Darstellung, Eigenschaften und Struktur von dimerem Cyclohexen.

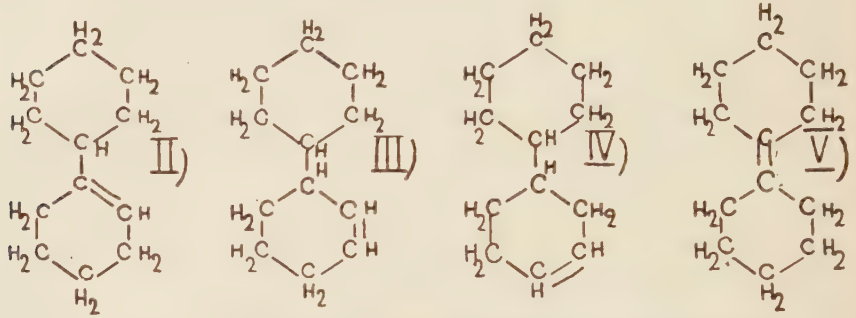
Die bei der Polymerisation von Cyclohexen erhaltenen Produkte bestehen zu etwa 60% aus einem Öl, welches nach mehrmaligem Fraktionieren einen konstanten Siedepunkt von 237° besitzt.

Analyse und Molekulargewicht erweisen, daß ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{12}H_{20}$, also ein dimeres Cyclohexen vorliegt. Der Kohlenwasserstoff entfärbt Permanganat und Bromwasser und liefert ein Nitrosochlorid vom Schmp. 145°. Er enthält also Kohlenstoff-Doppelbindungen. Diese Tatsache gibt schon einen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Strukturfrage. Das dimere Cyclohexen kann nicht durch echte Polymerisation unter Vierringbildung im Sinne der Formel I entstanden sein. Seinen ungesättigten Charakter kann der Kohlenwasserstoff erst durch Stabilisierung unter Wasserstoffwanderung erhalten haben. Nimmt man

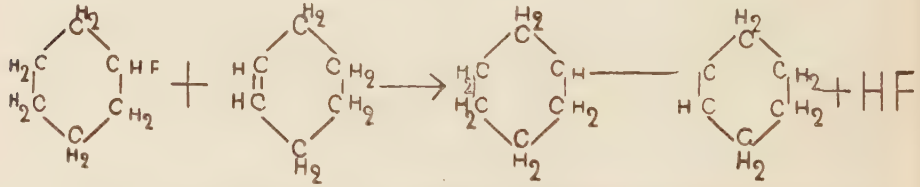


I).

dabei intermediär obige Vierringbildung und dann Öffnung des Vierringes an, so müßte ein Δ 1,2-Cyclohexyl-Cyclohexen der Formel II entstehen, welches in die Formeln III—V durch Verlagerung der Doppelbindungen übergehen kann.



Wie wir wissen, wird die Polymerisation von Cyclohexen und anderen Kohlenwasserstoffen beschleunigt, wenn man dem katalytischen wirkenden Borfluorid etwas Flußsäure zusetzt. Es ist daher anzunehmen, daß Spuren von Flußsäure bei der Polymerisation stets zugegen sein müssen, und daß der Polymerisationsvorgang auf einer Anlagerung von Flußsäure an ein Cyclohexenmolekül beruht, worauf dieses Fluorid auf ein zweites Molekül Cyclohexen, welches die Stelle eines Aromaten vertritt, nach Art der Friedel-Kraftschen Reaktion einwirkt, z. B.:



Auch bei dieser Deutung des Polymerisationsvorganges gelangen wir zu den Strukturmöglichkeiten, welche in Formel II—V zum Ausdruck gebracht sind.

Kohlenwasserstoffe dieser Art sind bereits wiederholt durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden Alkoholen dargestellt worden. So hat Schrauth [1]) derartige Körper aus o- und p-Cyclohexyl-Cyclohexonal gewonnen. Dabei hat er als Erster darauf

[1]) Schrauth, B. 56, S. 260 und 1900.

hingewiesen, daß die Bildungsweise dieser Kohlenwasserstoffe keine Rückschlüsse auf ihre Struktur gestattet, weil Verlagerung der Doppelbindung möglich ist. Auch Wallach [1]) hat beim o-Cyclohexyl-Cyclohexanol die Wasserabspaltung durchgeführt, während Sabatier [2]) das 1-Cyclohexyl-Cyclohexanol-1 ebenso behandelt hat. Alle diese Forscher haben sich aber in bezug auf die Struktur der entstehenden Produkte lediglich auf Vermutungen beschränkt, so daß ein Vergleich des dimeren Cyclohexens mit bekannten Kohlenwasserstoffen gegenstandslos wird.

Wir haben es daher versucht, durch oxydative Ringspaltung den Sitz der Doppelbindung in dimerem Cyclohexen zu ermitteln. Ein Δ 1,2 Cyclohexyl-Cyclohexen müßte hierbei in eine Ketonsäure $C_6H_{11}.CO.(CH_2)_4\ COOH$, die δ-Hexahydrobenzoyl-n-Valeriansäure übergehen, während Δ-2,3- und Δ-3,4-Cyclohexyl-Cyclohexen in die entsprechenden Cyclohexyl-Adipinsäuren verwandelt werden. Cyclohexanon aber oder Adipinsäure entstehen, wenn sich die Doppelbindung zwischen beiden Ringen befindet.

Um während der Oxydation eine Verlagerung der Doppelbindung zu vermeiden, haben wir das Ozon als besonders mildwirkendes Oxydationsmittel benutzt. Zu dieser Reaktion wurde das dimere Cyclohexen in Eisessig suspendiert. Hierin waren die entstehenden Ozonide löslich, so daß man das Ende der Reaktion an der eintretenden vollständigen Lösung erkennen konnte. Bekanntlich kann man Ozonide in Eisessig-Lösung durch einfaches Erwärmen zersetzen, so daß nach Verdampfen des Lösungsmittels bereits die fertigen Oxydationsprodukte erhalten werden.

Unter ihnen konnte durch fraktionierte Destillation, welche, um Zersetzungen zu vermeiden, teilweise im Kathodenvakuum durchgeführt wurde, oder durch Extraktion mit Alkali, die schon erwähnte Ketonsäure isoliert werden. Sie wurde zuerst von Wallach [1]) aus o-Cyclohexyl-Cyclohexanon gewonnen. Der Schmelzpunkt unserer Säure selbst und ihres Semicarbazons stimmte mit den von Wallach beobachteten Zahlen überein. Hieraus ergibt sich, daß

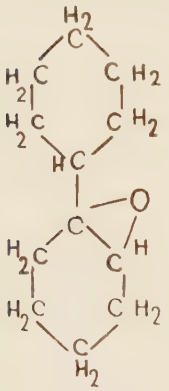
---

[1]) Wallach, Terpene und Campher, S. 409.
[2]) Sabatier, Cr. 138, S. 1323.
[1]) Wallach, A. 381, S. 105, 110. A. 389, S. 173.
[2]) Terpene und Campher, S. 408.

das dimere Cyclohexen als ein Δ-1,2-Cyclohexyl-Cyclohexen aufzufassen ist.

Neben dieser Säure waren bei der Ozonisation zahlreiche Nebenprodukte entstanden, unter denen sich ein festes, sauerstoffhaltiges Harz befand, sowie niedrigsiedende Vorläufe. Es war zu erwarten, daß sich außer der Ketonsäure auch der entsprechende Ketonaldehyd sowie Peroxyde gebildet hatten. Die Anwesenheit derartiger Substanzen konnte nicht erwiesen werden, doch kann es sich bei dem Harz um ein Kondensationsprodukt handeln, welchem der Aldehyd zugrunde liegt. Eine Abspaltung von Kohlensäure oder Wasser aus der Ketonsäure haben wir gleichfalls nicht beobachtet.

Aus den bei der Ozonisation entstandenen niedrig siedenden Ölen konnten konstant siedende Fraktionen, welche einwandfreie analytische Resultate gaben, auch nach wiederholter Destillation nicht gewonnen werden. Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen weisen darauf hin, daß Verbindungen von der Formel $C_{12}H_{20}O$ vorliegen dürften. Die Öle nehmen aus Bromwasser Brom auf, wobei in geringer Ausbeute ein kristallines Produkt von der Formel $C_{12}H_{20}O\ Br_2$ entsteht. In welcher Art hier der Sauerstoff gebunden ist, konnte nicht ermittelt werden, da die Öle weder Aldehyd- noch Ketonreaktion geben, unter dem Einfluß von metallischem Natrium in der Hitze verharzen und sich gegen Alkali indifferent erweisen. Ein Cyclohexyl-Cyclohexenoxyd I liegt nicht vor, da dieser Körper, dessen Darstellung ich weiter unten schildern werde, sich in Siedepunkt und Eigenschaften von den hier vorliegenden Produkten verschieden erweist. Um festzustellen, ob die Anwesenheit von Eisessig irgendeinen Einfluß auf das Endresultat ausübt, wurde ein weiterer Ozonisationsversuch mit Chloroform als Lösungsmittel unternommen. Die gewonnenen Reaktionsprodukte waren identisch mit denen, welche bei Verwendung von Eisessig entstehen.



I)

Zur Betätigung der mit Ozon gemachten Erfahrungen haben wir das dimere Cyclohexen auch mit anderen Oxydationsmitteln behandelt. Mit Chromsäure in Eisessiglösung erhielten wir ein

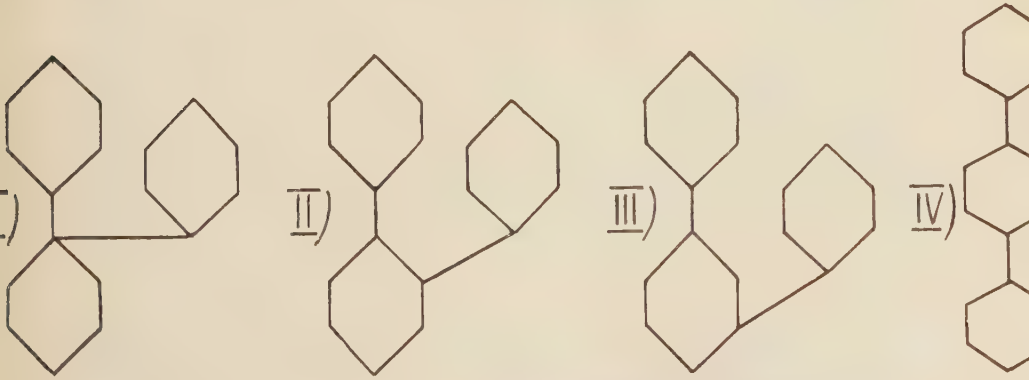
Gemisch, welches mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Der Destillationsrückstand enthielt wieder die Ketonsäure, während niedrig siedende Anteile mit dem Wasserdampf übergegangen waren. Sie reagieren mit Natrium unter Bildung kristalliner Körper, und dürften Alkohole enthalten, welche sich aus dem Ausgangsmaterial oder den ursprünglichen Reaktionsprodukten durch Anlagerung von Wasser bei der Wasserdampfdestillation gebildet haben.

Bei weiteren Oxydationsversuchen mit Permanganat oder Salpetersäure blieb der größte Teil des Ausgangsmaterials unverändert, während der Rest bis zur Adipinsäure und weiter aufoxydiert wurde.

3. Darstellung und Struktur von trimerem Cyclohexen.

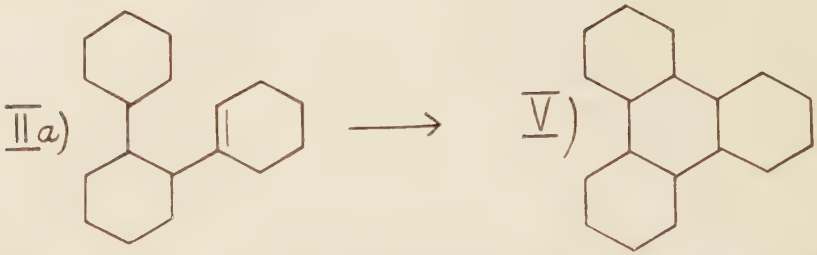
Nach Abtrennung des dimeren Kohlenwasserstoffes können aus dem Polymerisationsgemisch von Cyclohexen eine Anzahl Fraktionen erhalten werden, welche das dreifache Molekulargewicht des Ausgangsmaterials aufweisen. Ihre Siedepunkte liegen bei 6 mm Druck zwischen 165 und 180°. Die Weite der Siedegrenzen spricht bereits für das Vorliegen mehrerer isomerer Kohlenwasserstoffe.

Sehen wir zunächst von dem Sitz der Doppelbindung ab, so können die drei Cyclohexanringe die folgenden vier Konfigurationen bilden:



Dem Typ II würde auch der folgende Kohlenwasserstoff IIa angehören, welcher durch intramolekularen Ringschluß in den ge-

sättigten Kohlenwasserstoff V, d. h. ein völlig hydriertes Triphenylen übergehen kann.



Unter Berücksichtigung aller theoretisch möglicher Orte für den Sitz der Doppelbindung lassen sich insgesamt 29 mögliche Isomeriefälle für das trimere Cyclohexen voraussagen.

Um die gegenseitige Anordnung der Ringsysteme zu ermitteln, habe ich an dem vorliegenden Material zunächst eine Dehydrierung vorgenommen. System II, III und IV müßte in o-, m- oder p-Diphenylbenzol, System V in Triphenylen zu überführen sein, während in I der mittelständige Ring nicht mehr in einen Benzolkern zu verwandeln ist. Die aus II—V entstehenden Produkte sind durch ihre recht verschiedenen Eigenschaften leicht zu unterscheiden[1]).

Das zunächst angewandte Verfahren von Zelinsky und Pawlow[2]), welches auf einer Dehydrierung unter der katalytischen Wirkung von Platinasbest bei hohen Temperaturen beruht, hat sich nicht bewährt, da das Ausgangsmaterial eine Crackung erlitt und niedriger siedende Kohlenwasserstoffe entstanden.

Ich bin daher zu einer rein chemischen, von Diels[3]) empfohlenen Methode übergegangen, bei welcher die Dehydrierung mittels Selen ausgeführt wird, wobei letzteres in Selenwasserstoff übergeht. Die Reaktion verläuft äußerst langsam, und es sind Temperaturen von etwa 300° anzuwenden. Aus dem Reaktionsgemisch konnten durch Destillation und Alkohol-Extraktion etwa 80% der Theorie m-Diphenylbenzol und 2% p-Diphenylbenzol isoliert werden. Im

---

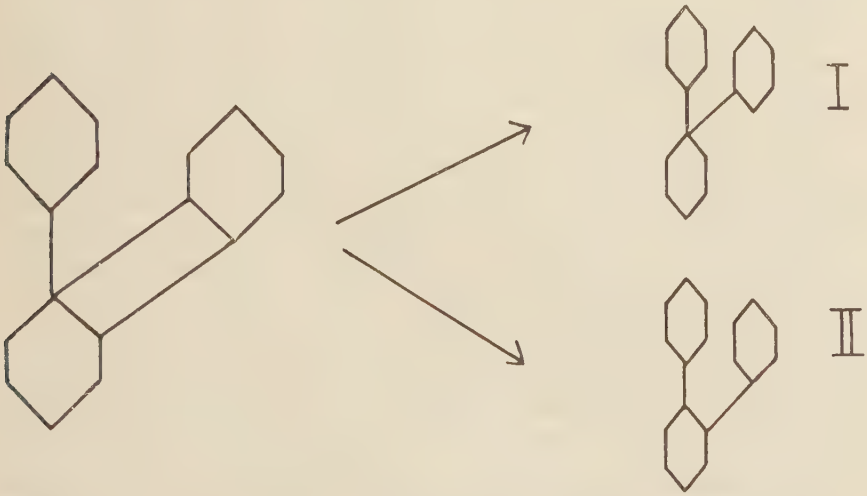
[1]) o-Diphenylbenzol, Nadeln F. 57°, Bachmann & Clarke, C 1927; m-Diphenylbenzol, sternf. Nadeln F. 87°; p-Diphenylbenzol, Blättchen F. 213°; Triphenylen, Nadeln F. 198°; Mannich B. 40/161.

[2]) Zelinsky und Pawlow B. 56, 1294.

[3]) Diels, A 459, 14.

trimeren Cyclohexen liegen also vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Form III und daneben solche von der Form IV vor.

Dieses Resultat gestattet uns, einen Rückschluß auf den Mechanismus der Polymerisations-Reaktion zu ziehen. Wie auf Seite 11 geschildert wurde, kann das dimere Cyclohexen aus dem monomeren Kohlenwasserstoff durch Aufspaltung der Doppelbindungen, Absättigung der freien Valenzen unter Vierringbildung und Stabilisierung durch Wasserstoffwanderung entstanden sein. Würde diese Anschauung den Tatsachen entsprechen, so müßte sich das trimere Produkt in analoger Weise aus einem monomeren und einem dimeren Molekül bilden. Angesichts der für das dimere Cyclohexen erwiesenen Struktur gelangen wir dann zu den Konfigurationen I oder II für den trimeren Kohlenwasserstoff:



Wenn wir aber annehmen, daß drei monomere Moleküle gleichzeitig unter Aufspaltung der Doppelbindungen zusammentreten, so würde das völlig hydrierte Triphenylen entstehen:

Da gerade diese Formen im trimeren Cyclohexen nicht vorliegen, kann als erwiesen gelten, daß die Polymerisation von Cyclohexen nicht unter primärer Aufspaltung der Doppelbindungen und Absättigung der freien Valenzen vor sich geht.

Alle bisher beobachteten Tatsachen lassen sich am besten mit den auf Seite 12 geschilderten Anschauungen erklären, wonach zunächst eine Anlagerung von Flußsäure an den Kohlenwasserstoff stattfindet, dieses Fluorid aber unter dem beschleunigenden Einfluß von Borfluorid eine Kondensationsreaktion mit unveränderten Kohlenwasserstoffmolekülen eingeht.

Nachdem der Konfigurations-Nachweis gelungen war, habe ich versucht, auch den Sitz der Doppelbindung im trimeren Cyclohexen zu ermitteln. Für die zahlreichen möglichen Isomeren sind irgendwelche Vergleichskörper nicht bekannt. Es konnte daher nur eine oxydative Ringsprengung zum Ziele führen. Hierbei müssen ein- oder zweifach substituierte Derivate der Adipinsäure entstehen, oder aber Ketonsäuren, falls die Doppelbindung sich an einem wasserstoffreien Kohlenstoffatom befindet. Es war von vornherein klar, daß die Jdentifizierung der entstehenden Produkte, selbst wenn diese in reinem Zustande zu fassen sind, auf große Schwierigkeiten stoßen mußte. Immerhin war es aber von Interesse, das Verhalten der vorliegenden Kohlenwasserstoffe gegen Oxydationsmittel zunächst festzustellen. Ich habe daher Versuche mit Bichromat-Schwefelsäure, Chromsäure-Eisessig und endlich mit Ozon angestellt. Die beiden erstgenannten Mittel bauen das angegriffene Molekül des Kohlenwasserstoffes bis zur Kohlensäure ab, während das restliche Material größtenteils in unverändertem Zustande zurückerhalten wurde. Ozon wirkt auf das trimere Cyclohexen milder ein, es konnten Ozonide gefaßt werden, deren Zersetzungsprodukte teilweise saure Reaktion zeigen und in Bicarbonat löslich sind. Eine weitere Reinigung dieser Öle war aber infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit bei der Destillation und der Unmöglichkeit, sie in kristallinen Zustand zu bringen, undurchführbar.

4. Das tetramere Cyclohexen und die höheren Polymeren.

Das tetramere Cyclohexen läßt sich in analoger Weise, wie das di- und trimere Produkt, aus dem Cyclohexen-Polymerisationsgemisch

isolieren. Bei 6 mm Druck gehen zwischen 223 und 240° Fraktionen über, deren Molekulargewichte mit den für das tetramere Cyclohexen erwarteten Werten übereinstimmen. Nach mehrfacher Fraktionierung destilliert der weitaus größte Anteil konstant zwischen 231 und 232°. Demnach zeigt das tetramere Cyclohexen mehr einheitlichen Charakter als das trimere Produkt. Die Lösung der Strukturfrage begegnet bei dem vorliegenden Kohlenwasserstoff naturgemäß noch größeren Schwierigkeiten, als bei den bisher behandelten Körpern. Angesichts der negativen Resultate, welche bei der Oxydation des trimeren Kohlenwasserstoffes erhalten wurden, habe ich mich auf den Versuch beschränkt, einen Konfigurationsnachweis durch Dehydrierung zu führen. Hierbei war das Auftreten der isomeren Diphenyl-Biphenyle oder Triphenylbenzole zu erwarten, von Körpern also, welche in der Literatur bereits bekannt und charakterisiert sind. Die Versuche wurden in der beim trimeren Cyclohexen beschriebenen Weise nach dem Verfahren von Diels ausgeführt. Obwohl das tetramere Cyclohexen ohne jede Zersetzung destillierbar ist, hält es doch dem dauernden Einfluß hoher Temperaturen, welche zur Dehydrierung notwendig sind, nicht stand. Trotz sorgfältigster Aufarbeitung der mehrfach wiederholten Versuche konnten wir neben unverändertem Selen nur kohlige Massen als Reaktionsprodukte nachweisen.

Trotzdem auch die höher polymeren Cyclohexenverbindungen fast vollständig unter Verwendung des Kathodenvakuums unzersetzt destillierbar sind, habe ich eine Isolierung einzelner Glieder nicht mehr vorgenommen, da es nach den beim tetrameren Cyclohexen gewonnenen Erfahrungen unmöglich erscheint, mit den bisher zur Verfügung stehenden Mitteln einen Einblick in ihre Struktur zu gewinnen.

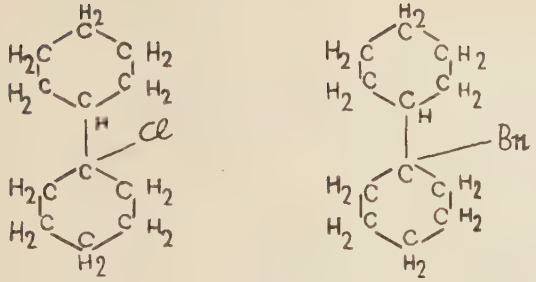
II. Derivate von dimerem Cyclohexen.

Da das dimere Cyclohexen durch Polymerisation leicht zu erhalten ist, haben wir versucht, von diesem Kohlenwasserstoff ausgehend die sonst schwer zugänglichen Derivate des Dicyclohexyls aufzubauen. Bei diesen Reaktionen, welche zunächst auf einer Absättigung der Doppelbindung durch verschiedene Gruppen beruhen, traten jedoch unerwartete Schwierigkeiten auf. Alle gewonnenen Halogenide zeigen äußerst labilen Charakter und geben ihr Halogen derart leicht in Form von Halogenwasserstoff wieder ab, daß sie zu weiteren Reaktionen ungeeignet erscheinen. Viele Reagenzien, wie z. B. Brom und Schwefelsäure, werden ferner nicht nur addiert, sondern sie wirken auch mit großer Leichtigkeit substituierend auf das Molekül des dimeren Cyclohexens ein. Hierdurch wird die Klärung des Reaktionsverlaufes wesentlich erschwert.

1. Einwirkung von Halogenwasserstoff auf dimeres Cyclohexen.

Durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf die absolut ätherische Lösung des dimeren Cyclohexens erhält man ein kristallines Additionsprodukt, welches in reinem Zustand den Schmelzpunkt 40° zeigt. Durch Destillation, Erhitzen mit Natriumaethylat, Kalilauge oder Sodalösung wird aus dem Chlorid der Ausgangskohlenwasserstoff regeneriert.

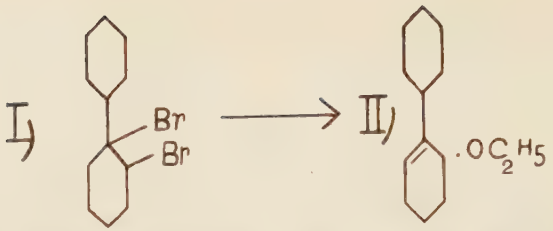
Das analog dargestellte kristalline Bromid läßt sich infolge seiner Zersetzlichkeit nicht durch Umkristallisieren reinigen. Das rohe, auf Ton getrocknete Material, welches anfangs rein weiß ist, verfärbt sich allmählich und spaltet schon beim Lagern dauernd etwas Bromwasserstoff ab. Mit Natriumaethylat reagiert es äußerst kräftig unter momentaner Abscheidung der erwarteten Menge Natriumbromid. Da auch hier das unveränderte dimere Cyclohexen zurückerhalten wird, ist anzunehmen, daß das Halogen der allgemeinen Regel folgend an das wasserstoffreie Kohlenstoffatom getreten ist. Man kann also den Halogeniden wohl die Formeln I und II zuschreiben:



2. Bromierungsprodukte von dimerem Cyclohexen.

Bestimmt man mittels Bromid-Bromatlösung die Bromzahl von dimerem Cyclohexen, so erhält man Werte, welche für die Absorbtion von etwa drei Atomen Brom pro Molekül Kohlenwasserstoff sprechen. Schon unter diesen milden Bedingungen muß also das Halogen bereits substituierend wirken. Dementsprechend erhält man auch bei Absättigung des dimeren Kohlenwasserstoffes in beliebigem Lösungsmittel mit Brom oder Bromwasser als einziges kristallisierendes Produkt ein Tribromid.

Behandelt man die Chloroformlösung mit Bromid-Bromatmischung und läßt nur so viel Brom entstehen, als zur Absättigung der Doppelbindung nötig ist, so hinterbleibt ein nicht kristallisierendes Öl, welches bei der Destillation auch am Kathodenvakuum Bromwasserstoff abgibt. Mit Natriumaethylat läßt sich das Öl vollständig von Brom befreien und kann nun destilliert werden. Die Reaktionsprodukte sind wenig einheitlich. Den Vorlauf bildet ein Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung wie das dimere Cyclohexen, welcher auch eine auf Cyclohexyl-Cyclohexen stimmende Molekularrefraktion zeigt. Der Brechungsindex ist im Vergleich zum dimeren Cyclohexen etwas erhöht, der Geruch verschieden, und bei Bestimmung der Bromzahl fällt es auf, daß dieser Kohlenwasserstoff im Gegensatz zum dimeren Cyclohexen nur zwei Atome Brom pro Molekül aufnimmt, also keine Substitution erleidet. Wir müssen also annehmen, daß das dimere Cyclohexen während der Bromierung teilweise eine Isomerisation erfährt. Unter den höheren Fraktionen ist ein Körper $C_{14}H_{24}O$ zu isolieren, in welchem wir den ungesättigten Aethyläther II sehen, welcher aus dem Dibromid I und Natriumaethylat entstanden sein kann.



In analoger Reaktion erhielten Fritz Hofmann und Paul Damm aus o-Dibromcyclohexan mit Natriumaethylat das entsprechende Aethoxycyclohexen [1]). Wir haben den Versuch unternommen, aus dem gewonnenen Äther mit Kalium-Bisulfat Alkohol abzuspalten und so zu einem Cyclohexyl-Dihydrobenzol III zu gelangen. Bei einer derartigen Destillation über Kaliumbisulfat ging aber der größte Teil des Materials in ein zähes Harz über, und nur ganz geringe Mengen eines Destillates konnten gewonnen werden. Der Analyse nach kann es sich um ein Cyclohexyldihydrobenzol handeln, doch ist die Menge des erhaltenen Kohlenwasserstoffes zu gering, um ihn genauer zu untersuchen. Da das entstehende Produkt eine konjugierte Doppelbindung besitzt, ist die reichliche Verharzung bei der Destillation erklärlich. Aus den mit Natriumaethylat behandelten Bromierungsprodukten sind höhere Fraktionen nicht mehr ganz unzersetzt destillierbar. Sie enthalten erheblich mehr Sauerstoff und dürften aus stärker bromhaltigem Material durch Einwirkung von Natriumaethylat entstanden sein. Die beträchtlichen zurückbleibenden harzigen Rückstände dürften ihren Ursprung vielleicht ebenfalls dem primär gebildeten Cyclohexyldihydrobenzol verdanken.

III

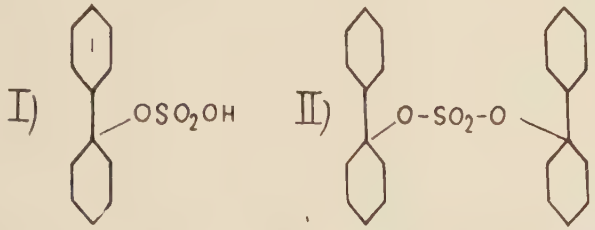
3. Reaktionen zwischen dimerem Cyclohexen und Schwefelsäure.

Um zu dem bisher schwer zugänglichen Cyclohexyl-Cyclohexanol-1 oder Cyclohexyl-Cyclohexanol-2 zu gelangen, habe ich versucht, die Doppelbindung des dimeren Cyclohexens mit Wasser

---

[1]) F. Hofmann und P. Damm, Mittlg. aus dem Schles. Kohlenforschungs-Institut, II, S. 113 ff.

abzusättigen. Hierzu erprobte ich das von Wallach [1]) mit Erfolg bei den Terpenen angewandte Verfahren, die Substanz längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure zu schütteln. Da eine Einwirkung nicht stattfand, habe ich versucht, durch direkte Reaktion zwischen dimerem Cyclohexen und konzentrierter Schwefelsäure einen sauren oder neutralen Schwefelsäureester zu gewinnen, welcher zu dem entsprechenden Alkohol verseifbar wäre. Da das negative Säure-Ion sich vorwiegend an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom eines Olefins anlagert, so müßten bei Übertragung dieser Regel auf ungesättigte cyclische Verbindungen in diesem Falle der saure Ester I oder der neutrale Ester II zu erwarten sein.



Während nun konzentrierte Schwefelsäure bei direktem Zusammentreffen mit dimerem Cyclohexen schon in der Kälte vorwiegend polymerisierend wirkt, wobei hochmolekulare Harze auftreten, wird die Reaktion in andere Wege geleitet, sobald man eine ätherische Lösung von dimerem Cyclohexen der Einwirkung von Schwefelsäure aussetzt. In diesem Falle tritt bei Zimmertemperatur eine sehr langsam fortschreitende Reaktion ein, welche im Verlauf von 40 Tagen 10% des eingesetzten Kohlenwasserstoffes in eine kristalline, ätherlösliche Substanz verwandelt. Nebenprodukte waren nicht entstanden.

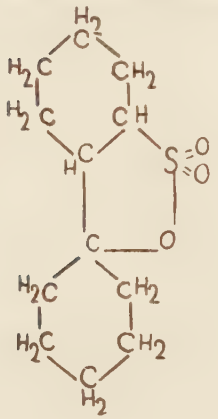
Diese Reaktion ist durch Erwärmen wesentlich zu beschleunigen. Hält man das Reaktionsgemisch auf etwa 40°, so bilden sich innerhalb von acht Tagen bereits 10% von denselben kristallinen Produkten.

Eine weitere Temperaturerhöhung auf 60° bewirkt geringere Ausbeute, da die Schwefelsäure nun wieder ihre polymerisierende Wirkung geltend macht. Der kristalline Körper läßt sich durch häufiges Umkristallisieren in ein konstant von 136—138° schmel-

[1]) Wallach, Terpene u. Campher.

zendes Produkt überführen. Diese Substanz besitzt neutrale Reaktion und läßt sich nicht mit wässrigem Alkali spalten. Analyse und Molekulargewicht beweisen, daß es sich nicht um den neutralen Ester II handelt, sondern daß dieses Produkt aus dem sauren Ester durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden ist.

Die Substanz, welche gesättigten Charakter zeigt, dürfte also durch einseitige Schwefelsäureanlagerung entstanden sein, worauf die freie Hydroxylgruppe sich mit einem vorher an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatom abgespalten hat. Dadurch ist eine Kohlenstoff-Schwefel-Bindung eingetreten, mithin der innere Ester einer Sulfosäure entstanden.

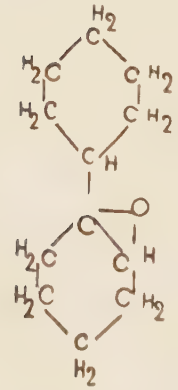


III

Da es nicht feststeht, welches Kohlenstoffatom an den Schwefel gebunden worden ist, sind für ein Produkt dieser Art mehrere Isomeriefälle möglich. Der äußerst stabile Charakter der vorliegenden Verbindung macht es wahrscheinlich, daß durch die Wasserabspaltung ein Fünf- oder Sechsring entstanden ist. Es kann sich also um ein Produkt der Struktur III oder eines seiner Isomeren handeln.

4. Einwirkung von Benzopersäure auf dimeres Cyclohexen.

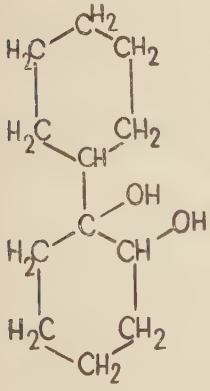
Unter den Nebenprodukten, welche bei der Ozon-Oxydation von dimerem Cyclohexen auftreten, befinden sich einige Fraktionen, deren Analysen auf eine Verbindung $C_{12}H_{20}O$ hinweisen. Da die Möglichkeit vorhanden war, daß es sich um ein dem Aethylenoxyd analoges Cyclohexyl-Cyclohexenoxyd I handelt, habe ich versucht, dieses Oxyd nach bekannter Methode durch Einwirkung von Benzopersäure auf den dimeren Kohlenwasserstoff zu gewinnen. In der Tat tritt lebhafte Reaktion ein, und es entsteht ein einheitliches Hauptprodukt, dessen Zusammensetzung dem Cyclohexyl-Cyclohexen-



I)

oxyd entspricht. Daß die Doppelbindung des dimeren Cyclohexens durch Sauerstoff abgesättigt ist, beweist die Indifferenz des entstandenen Produktes gegen Bromwasser. Gasförmige Salzsäure reagiert, wie bei Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Dreiringes zu erwarten war, mit dem Oxyd äußerst lebhaft. Die Reaktionsprodukte lassen sich nicht kristallisieren und geben bei der Destillation den größten Teil ihrer Salzsäure wieder ab. Nur in sehr geringer Menge wurde daher unter den höher siedenden Fraktionen ein kristallines Produkt beobachtet, welches wahrscheinlich ein Chlorhydrin des dimeren Cyclohexens darstellt.

Sehr leicht reagiert das Cyclohexyl-Cyclohexenoxyd mit verdünnten Mineralsäuren. Nach etwa einstündigem Schütteln ist bereits der größte Teil des Öles erstarrt. Nach wiederholtem Umkristallisieren wird ein Körper vom Schmelzpunkt 140—141 ° erhalten, welcher die Zusammensetzung eines Cyclohexyl-Cyclohexandiols II besitzt. Boeseken erwähnt in einer Arbeit über zweiwertige cyclische Alkohole[1]) kurz die Darstellung eines Cyclohexyl-Cyclohexandiols nach derselben Methode. Er ging von einem Δ 1,2 Cyclohexyl-Cyclohexen aus, dessen Gewinnung der Verfasser aber nicht beschreibt. Da sein Alkohol einen Schmelzpunkt von 142 ° zeigt, dürfte dieser selbst, sowie der ihm zugrunde liegende Kohlenwasserstoff mit dem dimeren Cyclohexen identisch sein. Das von uns dargestellte Produkt können wir also in Übereinstimmung mit den Anschauungen Boesekens als ein trans-Cyclohexyl-Cyclohexandiol-1,2 bezeichnen.



Unter den Ozonisationsprodukten aus dimerem Cyclohexen besitzen die Fraktionen, welche dem Siedepunkt nach dem Cyclohexyl-Cyclohexenoxyd entsprechen, nicht die Eigenschaften dieses Produktes, insbesondere zeigen sie beim Schütteln mit verdünnten Mineralsäuren keinerlei Veränderung.

---

[1]) Boeseken, B. 56, 2409.

III. Darstellung und Polymerisation von Cyclopenten.

1. Darstellung von Cyclopenten.

Das Studium der Polymerisationsvorgänge beim Cyclopenten wird durch die schwere Zugänglichkeit dieses Kohlenwasserstoffes wesentlich erschwert. Zu seiner Gewinnung diente uns 1 kg Adipinsäure, welche uns durch Vermittlung von Herrn Professor Dr. Fritz Hofmann von der I. G. Farbenindustrie AG. freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Durch trockne Destillation der freien Säure mit einem geringen Zusatz von Baryumhydroxyd nach einer Patentschrift von Baeyer-Leverkusen[1]) konnte die Adipinsäure mit guter Ausbeute in das Cyclopentanon überführt werden. Zur Reduktion dieses Ketons zu dem entsprechenden Alkohol wurde ein von Wislicenus[2]) geschildertes Verfahren benutzt, welches auf der Einwirkung von Natrium auf die feuchte ätherische Lösung des Cyclopentanons beruht. Schon Wislicenus hatte festgestellt, daß die Ausbeute an Cyclopentanol infolge der unter dem Einfluß von Alkali eintretenden Kondensationen gering und von Fall zu Fall verschieden ist. Unsere ersten Versuche erzielten daher nur Ausbeuten von 25—30%. Das Verfahren ließ sich aber insofern verbessern, als wir künftig während der Reduktion öfter das zugefügte Wasser erneuerten. Dadurch wurde eine zu hohe Konzentration der Lauge vermieden und ihr kondensierender Einfluß zurückgedämmt. So stiegen die Ausbeuten an Cyclopentanol bis auf 45%. Das Cyclopenten ist aus Cyclopentanol durch Wasserabspaltung zu gewinnen. Nach den Mitteilungen von Harries[3]) gelingt diese Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd, wobei Cyclopenten mit einer Ausbeute von 50% anfällt. Da anzunehmen ist, daß auch hier der kondensierende Einfluß des Phosphorpentoxyds die Ausbeuten verschlechtert, wurde die Einwirkung milderer Mittel er-

---

[1]) D. R. P. 2 566 222 Kl. 120, vgl. Friedländer, Bd. 11, S. 48.

[2]) Wislicenus, A. 275, S. 309.

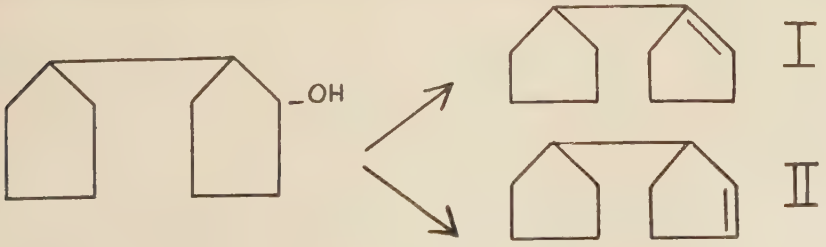
[3]) Harries, B. 41, 1703.

probt. Während bei Verwendung von Bisulfat die Reaktion noch ungünstiger verlief, gelang es mittels Chlorzink, bis zu 85% des Alkohols in Cyclopenten zu überführen.

2. Polymerisation von Cyclopenten.

Da uns nur etwa 100 g Kohlenwasserstoff zur Verfügung standen, konnten die Polymerisationsversuche nur in kleinem Maßstabe durchgeführt werden. Dabei wurde festgestellt, daß sich Cyclopenten sowohl bezüglich der Polymerisationsfähigkeit als auch der durch Polymerisation entstehenden Produkte nicht völlig analog dem Cyclohexen verhält. Bei Zimmertemperatur verläuft die Polymerisation unter dem Einfluß von Borfluorid erheblich langsamer, so daß nach 14tägigem Stehen noch etwa 60% Cyclopenten unverändert sind. Dimerer Kohlenwasserstoff fällt mit etwa 12% an, den Rest bilden die höheren Polymeren. Bei Erwärmen auf 100° wird die Polymerisation bereits nach acht Stunden nahezu quantitativ. Dimeres Cyclopenten entsteht aber auch hier nur mit 20% Ausbeute. Um das Dimere reichlicher zu gewinnen, habe ich schließlich Borchlorid als milder wirkenden Katalysator erprobt. Nach zwanzigstündigem Erhitzen auf 100° waren noch 56% Cyclopenten unverändert, während an dimerem Kohlenwasserstoff bereits 21% entstanden waren. Die Reaktion verläuft nun langsamer, aber mehr zugunsten der niederen Polymeren.

Da die entstehenden Produkte wiederum ungesättigten Charakter zeigen, ist anzunehmen, daß das dimere Cyclopenten als Cyclopentyl-Cyclopenten aufzufassen ist. Wallach hat aus Cyclopentyl-Cyclopentanol-2 einen Kohlenwasserstoff dargestellt[1]), welchem nach seiner Entstehung Struktur I oder II zukommen dürfte.

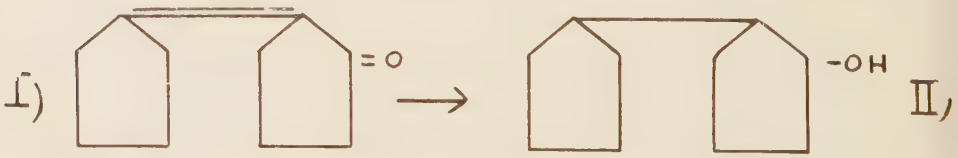


[1]) Wallach, Terpene u. Campher, S. 398.

Der Siedepunkt beträgt 195° und das Nitrosochlorid schmilzt bei 112°. Um zu beurteilen, ob dieser Kohlenwasserstoff auch bei unserer Polymerisation entstanden sei, wurden die entsprechenden Fraktionen mit Aethylnitrit und Salzsäure behandelt. Hierbei stellte es sich heraus, daß aus einer bei 100° mit Borfluorid polymerisierten Probe tatsächlich ein Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt 112° erhältlich war, der Wallachsche Kohlenwasserstoff also vorlag. Wurde jedoch ein bei Zimmertemperatur polymerisierter Kohlenwasserstoff untersucht, so konnte ein Nitrosochlorid gewonnen werden, welches einen Schmelzpunkt von 94° zeigte. Dieses Produkt besitzt auch im festen Zustande tiefblaue Farbe, liegt also im monomolekularen Zustand vor. Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe können wir an Hand der folgenden Untersuchungen ziehen.

3. Die Kondensationsreaktionen bei der alkalischen Reduktion von Cyclopentanon.

Wie schon erwähnt, entstehen bei der Reduktion von Cyclopentanon mit Natrium in feuchtem Äther reichlich höher molekulare Kondensationsprodukte. Unter ihnen konnte Meiser[1]) das dem Cyclopentanon entsprechende Pinakon isolieren. Den Grund für die hierbei erzielten äußerst schlechten Ausbeuten sieht Meiser in weitgehender Wasserabspaltung aus dem Pinakon während der Destillation. Wir konnten jedoch eine derartige Zersetzung erst nach Zusatz eines wasserentziehenden Mittels feststellen. Hieraus schlossen wir, daß neben der Pinakonbildung noch eine Selbstkondensation des Cyclopentanons zu Cyclopentyliden-Cyclopentanon I und Hydrierung dieses Produktes zu Cyclopentyl-Cyclopentanol-2 (II) stattfindet.



Beide Körper wurden bereits von Wallach durch Kondensation von Cyclopentanon mit Natriumaethylat und folgende Reduktion ge-

[1]) Meiser, B. 32, 2053.

wonnen. Würden derartige Produkte auch hier vorliegen, so müßte Wasserabspaltung zu einem Cyclopentyl-Cyclopenten führen. Tatsächlich gaben von den Reduktionsprodukten aus Cyclopentanon einige Fraktionen mit Chlorzink Kohlenwasserstoffe, deren Nitrosochlorid mit blauer Farbe kristallisiert, den Schmelzpunkt 94° zeigt und durch Mischschmelzpunkt sich als identisch mit dem beim dimeren Cyclopenten beobachteten blauen Nitrosochlorid erwiesen hat. Da das dimere Cyclopenten als Cyclopentyl-Cyclopenten aufzufassen ist, kann der Kohlenwasserstoff im hier vorliegenden Fall nur aus dem obigen Cyclopentyl-Cyclopentanol entstanden sein. Das blaue monomolekulare Nitrosochlorid und das Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt 112°, welches ja nach den Wallachschen Mitteilungen gleichfalls aus einem Kohlenwasserstoff erhalten wird, welcher aus Cyclopentyl-Cyclopentanol-2 entsteht, dürfte also den beiden Kohlenwasserstoffen I und II angehören.

I)

II)

Experimenteller Teil.

I. Polymerisation von Cyclohexen.

1. Verlauf des Polymerisations-Vorganges.

Das zur Polymerisation verwendete Borfluorid wurde aus Flußspat, Schwefelsäure und Borsäure in bekannter Weise dargestellt, unter Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert und in Stahlflaschen aufbewahrt.

Da dem Hauptteil der vorliegenden Arbeit die Polymerisationsprodukte des Cyclohexens als Ausgangsmaterial zugrunde lagen, haben wir die Polymerisation zu wiederholten Malen durchgeführt. Die Art ihrer Ausführung sowie ihr Verlauf sind aus dem folgenden Beispiel zu ersehen, zu dessen Verständnis jedoch vorweggenommen sei, daß dimeres Cyclohexen unter Normaldruck bei 237 ° siedet, während das trimere Produkt bei 310—320 ° übergeht.

Beispiel: Reines Cyclohexen (Riedel) wurde einige Tage über Natrium am Rückflußkühler erhitzt und alsdann vom Natrium abdestilliert. Nachdem die Flüssigkeit unter Verwendung eines Kolonnenaufsatzes rektifiziert war, wurden 2 L einer konstant bei 84,5 ° siedenden Fraktion mit Borfluorid bei Zimmertemperatur gesättigt. Hierbei tritt starke Erwärmung und rotbraune Färbung auf. Nach 6- und ebenso nach 9-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden der Mischung Proben entnommen, mit Wasser bis zur völligen Entfärbung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Zwei weitere am 9. Tage entnommene Proben wurden 8 bzw. 30 Stunden auf 100 ° erhitzt, alsdann gleichfalls gewaschen, getrocknet und destilliert. Aus je 100 g Substanz wurden die folgenden Fraktionen erhalten:

Reaktions-Bedingungen	I. Sdp. 80—230°	II. Sdp. 230—260°	III. Sdp. über 260°	Summa
6-tägiges stehen bei Zimmertemperatur	39,5 g	42,7 g	14,7 g	96,9 g
9-tägiges stehen bei Zimmertemperatur	39,0 g	44,0 g	14,8 g	97,8 g
8 Stunden auf 100° erhitzt	27,9 g	46,1 g	22,8 g	96,8 g
30 Stunden auf 100° erhitzt	8,1 g	45,8 g	40,2 g	94,1 g

Bei Zimmertemperatur ist die Reaktion also nach 6 Tagen beendet. Bei erhöhter Temperatur schreitet die Bildung der höheren Polymeren fort, während die Menge von dimeren Cyclohexem (Hauptbestandteil von II) nahezu unverändert bleibt. Von Fr. I destillierten über 120° im Höchstfalle nur 8 g, sie besteht also fast vollständig aus monomerem Cyclohexen.

2. Darstellung und Struktur von dimerem Cyclohexen.

Zur Darstellung von dimerem Cyclohexen werden die Polymeren einer mehrfachen Fraktionierung unterzogen. Die Hauptmenge destilliert schließlich unter 10 mm Druck konstant bei 102°. Der Kohlenwasserstoff entfärbt Bromwasser und alkalisches Permanganat und liefert mit Aethylnitrit und Salzsäure ein Nitrosochlorid, welches nach wiederholtem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 145° zeigt.

Dimeres Cyclohexen:

Sdp. 760 mm : 236,5—237,5°; $N\ \frac{20}{D}$ - 1,4941; $D\ \frac{20}{4}$ - 0,9070.

Molekularrefraktion $C_{12}\ H_{20}$ F : Ber. MR_D - 52,73.

Gef. MR_D - 52,65.

$C_{12}\ H_{20}$: Ber. Mol.-Gew. 164; gef. Mol.-Gew. kryosk. i. Benzol 163.

0,1359 g Sbst.: 0,4365 g CO_2; 0,1465 g H_2O.

$C_{12}\ H_{20}$: Ber. C = 87,8%; H = 12,2%; gef. C = 87,6%; H = 12,1%.

Der Kohlenwasserstoff besitzt also Zusammensetzung und Eigenschaften von Cyclohexyl-Cyclohexen.

Ozonisation von dimerem Cyclohexen.

Versuch 1.

30 g dimeres Cyclohexen wurden in der vierfachen Menge Eisessig suspendiert und ein 6prozentiger Ozonstrom in diese Suspension eingeleitet. Nach 5 Stunden war eine klare Lösung entstanden, und nach 6 Stunden wurde der Versuch abgebrochen.

Reagenzglasversuche erwiesen, daß man nun den Eisessig bei Normaldruck verdampfen konnte, ohne daß eine Explosion eintrat. Der Destillation geht eine Zersetzung der Ozonide unter kräftiger Gasentwicklung voraus, sobald das Gemisch die Temperatur von 100° erreicht hat. Nach Abdampfen des Eisessigs hinterbleibt ein braungefärbtes Öl von angenehm esterartigem Geruch.

Nach diesen Vorversuchen wurde die Gesamtmenge gleichfalls durch Erwärmen zersetzt und der Eisessig bei Normaldruck abdestilliert. Als das Thermometer 125° anzeigte, wurde diese Destillation unterbrochen und der Rückstand bei $p = 15$ mm destilliert: I. 145—155°: 8 g; II. 155—165°: 9,5 g; III. 165—200°: 4 g; IV. über 200°: 2,5 g. Rückstand: Dunkles Harz. Sämtliche Fraktionen reagierten gegen Lackmus schwach sauer. Fraktion I und II sind Träger des esterartigen Geruches. Fraktion IV begann sich beim Stehen zu trüben, und es konnte teilweise Kristallisation beobachtet werden.

Versuch 2.

15 g dimeres Cyclohexen wurden wie bei Versuch I ozonisiert und von Eisessig befreit. Das hinterbleibende Gemisch wurde mit 30prozentiger Kalilauge zum Sieden erhitzt, ausgeäthert und der Äther verdampft. Es hinterblieben 7 g eines in Kalilauge unlöslichen Öles.

Die alkalische Lösung wurde mit 10prozentiger Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther extrahiert. Dieser Äther hinterläßt nach seiner Verdampfung ein dunkelbraunes, sehr zähes Öl, welches am Wasserstrahlvakuum bei 200—210° destilliert. Das

gelblich gefärbte Destillat erstarrt über Nacht kristallin. Es wurde abgesaugt, die hinterbleibenden Kristalle mit eiskaltem Petroläther gewaschen und auf Ton abgepreßt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther zeigt die Substanz einen Schmelzpunkt von 53°, gibt mit Nitroprussidnatrium deutlich Legalreaktion und reagiert gegen Lackmus sauer. Zu weiterer Untersuchung war die Menge der Kristalle noch zu gering.

Versuch 3.

Es wurden daher nunmehr 50 g dimeres Cyclohexen in gewohnter Weise ozonisiert. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte diesmal durch Vakuumdestillation, welcher sich eine Hochvakuumdestillation anschloß:

I. Fraktionen von 105—160° (P = 5 mm)	20 g
II. Destillat von 130—160° Kathodenvakuum	16 g
III. Nachlauf hierzu	4 g
IV. Rückstand	12 g
	Sa. 52 g

a) Untersuchung der Hochvakuum-Destillate.

Die am Kathodenvakuum zwischen 130 und 160° siedende Fraktion besteht aus einem zähen, in der Kälte teilweise kristallin erstarrenden Öl. Die Kristalle werden abgesaugt, wiederholt aus Petroläther umkristallisiert, weiter durch Lösen in Bicarbonat, wiederholte Extraktion der öligen Beimengungen mit Äther und Wiederausfällen mit Säure gereinigt. Schmp. 55°. Saure Reaktion gegen Lackmus, Alkalilöslichkeit und positive Legal-Reaktion lassen auf Vorliegen einer Ketonsäure schließen.

0,1438 g Sbst: 0,3587 g CO_2; 0,1162 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_2$: Ber. C 67,9%; H 9,4%; Gef. C 68,0%; H 9,2%.

Mol.-Gew. kryoskop. i. Benzol:

$C_{12}H_{20}O_3$ Ber. M = 212; gef. M = 208.

Eine kleine Menge der Substanz wurde mit wenig Wasser übergossen und durch Erwärmen über dem Mikrobrenner geschmolzen. Nach Zugabe von kalt gesättigter wässeriger Semicarbacid-Chlorhydrat-Lösung sowie einiger Kristalle von Natriumacetat scheiden sich in der Wärme allmählich Kristalle ab. Umkristalli-

siert aus Methylalkohol: Schmp. 172—173°. Das Semicarbazon ist also identisch mit demjenigen, welches Wallach aus Hexahydrobenzoyl-n-Valeriansäure erhalten hat.

Untersuchung der flüssigen Vorläufe.

Bei der Ozonisation von dimerem Cyclohexen fällt neben den hochsiedenden, die Ketonsäure enthaltenden Anteilen ein Gemisch von Ölen mit erheblich tieferen Siedepunkten an. Diese Öle zeigen einen wenig einheitlichen Charakter, und bei häufig wiederholtem Fraktionieren sinkt der Siedepunkt der Hauptmenge immer tiefer. Schließlich wurden 2 unter 5 mm Druck bei 84 resp. 98° siedende Hauptfraktionen erhalten. Die folgenden analytischen Angaben erweisen, daß völlig einheitliche, reine Substanzen in diesen Fraktionen nicht vorliegen können:

I) Sdp. 5 mm 84°. n_D^{18} - 1,4769

II) Sdp. 5 mm 98°. n_D^{18} - 1,4879

0,1158 g Sbst I: 0,3473 g CO_2; 0,1014 g H_2O.

0,0936 g Sbst. II: 0,2636 g CO_2; 0,0845 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O$: Ber. C 80,0%; H 11,1%. Gef. I. C 81,8%; H 9,8%

II. C 76,8%; H 10,1%.

Molekulargewicht, kryosk. i. Benzol:

$C_{12}H_{20}O$: Ber. M = 180; gef. I. M = 177; II. M = 187.

Die untersuchten Fraktionen ändern sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge oder Schütteln mit verdünnten Mineralsäuren (vgl. S. 21).

Untersuchung der harzigen Rückstände.

Die schwarzen, glasharten Destillationsrückstände bilden mit ihrer Menge von 12 g einen wesentlichen Bestandteil der Reaktionsprodukte. In Natronlauge und Bicarbonat sowie in verdünnten Säuren sind die Harze nur spurenweise löslich. Organische Lösungsmittel wie Benzol, Äther und Ligroin nehmen ebenfalls nur sehr wenig auf, und es gelingt nicht, die Substanz aus diesen Lösungsmitteln in anderer als harziger Form zurückzugewinnen. Die Harze sind nicht mit Wasserdampf flüchtig.

Versuch 4.

180 g dimeres Cyclohexen wurden in üblicher Weise ozonisiert und die Reaktionsprodukte durch Vakuumdestillation getrennt. Die

Fraktionen zwischen 140 und 200° erstarrten teilweise kristallin. Nach Absaugen der Kristalle wurde das hinterbleibende Öl mit ammoniakalischer Silbernitratlösung behandelt, wobei ein Silberspiegel entsteht. Mit Phenylhydrazin-Eisessig reagiert das Öl nicht.

Die verschiedenen Fraktionen wurden nun mit Bromwasser versetzt, wobei die zwischen 110 und 119° übergehenden Anteile das Halogen absorbierten. Diese Absorbtion geht am schnellsten vonstatten, wenn man das Öl in Ligroin gelöst mit Bromwasser behandelt. So wurden 3,7 g einer von 119—122° siedenden Fraktion mit 5 g Ligroin versetzt und darauf im Schütteltrichter Bromwasser zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Aus der vom Brom befreiten getrockneten Ligroinlösung konnte ein Rückstand gewonnen werden, aus welchem sich 1,7 g Kristalle abschieden. Diese zeigten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol einen konstanten Schmelzpunkt von 73°. Die Substanz gibt keine Legalreaktion. Folgende analytische Werte wurden ermittelt:

0,1586 g Sbst.: 0,2489 g CO_2; 0,0779 g H_2O.
0,1274 g Sbst.: 0,1431 g AgBr.
$C_{12}H_{20}OBr_2$: Ber. C 42,3%; H 5,9%; Br 47,1%; gef. C 42,8%; H 5,5%; Br. 47,8%.

Molekulargewicht kryoskop. i. Benzol:
$C_{12}H_{20}OBr_2$: Ber. M = 340; gef. M =339.

Neben dem kristallinen Produkt wurden aus dem Ligroin noch 2 g ölige Anteile gewonnen, welche am Vakuum nicht unzersetzt destillierbar und gleichfalls halogenhaltig sind.

Versuch 5.

30 g dimeres Cyclohexen wurden in 60 g Chloroform gelöst und dem Einfluß von Ozon ausgesetzt. Nach Abdampfen des Chloroforms am Vakuum hinterbleibt eine hellgelbe, stark viskose Masse, welche auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen ist.

Beim Erwärmen auf 100° tritt lebhafte Zersetzung unter Aufschäumen ein, worauf wieder der esterartige Geruch der Zersetzungsprodukte auftritt.

Das unzersetzte Produkt ist gegen kaltes Wasser beständig, wird jedoch durch kochendes Wasser langsam zersetzt. Hierbei tritt Wasserstoffperoxyd auf, so daß die wässrige Lösung aus Jodkali Jod freimacht. Nach diesen Eigenschaften unterliegt es

keinem Zweifel, daß die viskose Masse, welche nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt, das Ozonid des dimeren Cyclohexens darstellt.

Die Spaltung der Hauptmenge wurde nun durch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge durchgeführt. Sowohl die alkalilöslichen als auch die alkaliunlöslichen Anteile erwiesen sich nach Siedepunkt und Eigenschaften als identisch mit denen, welche bei der Ozonisation in Eisessig vorgefunden wurden. Auch die Ketonsäure konnte in einer Menge von 2 g wiedergefunden werden.

2. Oxydation von dimerem Cyclohexen mit Salpetersäure.

Versuch 1.

Dimeres Cyclohexen wurde mit der berechneten Menge konz. Salpetersäure und $^1/_4$ Gewichtsanteil derselben Wasser 20 h in der Kälte geschüttelt. Eine Reaktion trat nicht ein.

Versuch 2.

Das aus Versuch 1 wiedergewonnene dimere Cyclohexen wurde wieder mit denselben Mengen Salpetersäure und Wasser vermischt und vorsichtig erwärmt. Bei 60° tritt lebhafte Reaktion ein, und nach dem Ausäthern wurde neben unverändertem dimerem Cyclohexen nur eine geringe Menge eines harzigen Kolbenrückstandes erhalten.

Dasselbe Resultat ergab auch ein Oxydationsversuch, welcher durch Erhitzen von dimerem Cyclohexen mit Salpetersäure in Acetonlösung ausgeführt wurde.

3. Permanganat-Oxydation von dimerem Cyclohexen.

33 g dimeres Cyclohexen wurden mit 40 g Natriumcarbonat in 1700 ccm Wasser gemischt. Unter Turbinieren wurden 90 g festes Permanganat in kleinen Portionen zugegeben und die Flüssigkeit mehrere Stunden lang auf 70° gehalten. Nachdem die Farbe des Permanganats verschwunden war, wurde vom Braunstein abfiltriert und etwas Natronlauge zugegeben. Im ätherischen Auszug fand sich unverändertes dimeres Cyclohexen. Die alkalische Lösung

wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und mehrmals mit Äther extrahiert. Im Äther hinterblieb ein fester, wasserlöslicher sauer reagierender Körper, welcher nach dem Umkristallisieren aus Essigester nach seinem Schmelzpunkt und dem Mischschmelzpunkt mit Adipinsäure als solche identifiziert wurde. Schmp. 150°.

In gleicher Weise bei Zimmertemperatur und unter Eiskühlung durchgeführte Versuche ergaben gleiche Resultate.

4. Chromsäure-Oxydation von dimerem Cyclohexen.

Zur Oxydation wurde eine Lösung von Chromsäure in Eisessig benützt, und die Arbeitsmethode den Vorschriften angepaßt, welche Wallach[1]) für die Oxydation von Cyclohexyl-Cyclohexanon gibt.

73 g dimeres Cyclohexen wurden in 100 g Eisessig suspendiert und unter kräftigem Rühren bei Wasserbadtemperatur eine Lösung von 210 g Chromsäure in 250 g Eisessig zugegeben, welche mit 100 g Wasser verdünnt war. Alsdann wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und das ganze nach dem Abkühlen in 300 g Schwefelsäure, verdünnt mit 430 g Wasser, eingegossen. Nun folgte eine Wasserdampfdestillation, und der nicht flüchtige Rückstand wurde nach dem Erkalten mit Äther extrahiert. Das nach Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl (35 g) begann unter 5 mm Druck bei 170° zu destillieren. Insgesamt gingen 12 g über, welche sogleich kristallin erstarrten. Als Kolbenrückstand hinterblieb ein hartes Harz.

In bekannter Weise konnte aus dem Destillat dieselbe Ketonsäure gewonnen werden, welche auch bei der Ozonisation von dimerem Cyclohexen entstanden war. Aus den Ölen, welche mit Wasserdampf flüchtig waren (20 g) konnten durch wiederholte Destillationen zwei Hauptfraktionen erhalten werden, welche unter 5mm Druck bei 95 resp. 102° übergingen.

I) Sdp. $_{5\ mm}$ 95°. n_D^{20} - 1,4946.

0,1562 g Sbst.: 0,5016 g CO_2; 0,1770 g H_2O.

$C_{12}H_{20}$: Ber. C 87,8%; H 12,2%; gef. C 87,6%; H 12,7%.

Molekulargewicht, kryoskop. i. Benzol:

$C_{12}H_{20}$: Ber. M = 164; gef. M = 165.

---

[1]) Wallach, A. 381, S. 105 ff.

II) Sdp. $_{5\ mm}$ 102°.

0,1696 g Sbst.: 0,5206 g CO_2; 0,1832 g H_2O.

Gef. C = 83,7%; H = 12,1%.

Molekulargewicht, kryoskop. i. Benzol: Gef. M = 179.

Nach Analyse und Berechnungsindex liegt in I unverändertes dimeres Cyclohexen vor. II reagiert mit Na unter Bildung eines kristallinen Niederschlages und Wasserstoffentwicklung. Es dürfte sich also um ein Gemisch von unverändertem Kohlenwasserstoff mit Alkoholen handeln, welche bei der Wasserdampfdestillation entstanden sind (vgl. S. 11).

3. Darstellung und Struktur von trimerem Cyclohexen.

Nach Abtrennung des dimeren Kohlenwasserstoffes bilden unter den Polymeren von Cyclohexen den Hauptanteil Fraktionen, welche nach wiederholter Destillation bei 6 mm Druck zwischen 165 und 180° übergehen. Diesen Fraktionen, welche Bromwasser und Permanganat entfärben, also ungesättigten Charakter zeigen, kommen folgende Eigenschaften und Zusammensetzungen zu:

Fraktion I: Kp. $_{6\ mm}$ 165—170°. n_D^{20} : 1,5103

0,1534 g Sbst.: 0,4933 g CO_2; 0,1686 g H_2O.

$C_{18}H_{30}$: Ber. C 87,8%; H 12,2%; gef. C 87,7%; H 12,3%.

Mol.-Gew. kryoskop. i. Benzol: $C_{18}H_{30}$ ber. M = 246, gef. M = 245.

Fraktion II: Kp. $_{6\ mm}$ 170—175°. n_D^{20} : 1,5120

Fraktion III: Kp. $_{6\ mm}$ 175—180°. n_D^{20} : 1,5135

0,1621 g Sbst.: 0,5252 g CO_2; 0,1782 g H_2O. $C_{18}H_{30}$ Ber. C 87,8%; H 12,3%; gef. C 87,9%; H 12,3%. Mol.-Gew. kryoskop i. Benzol $C_{18}H_{30}$: Ber. M = 246, gef. M = 248.

Die vorliegenden Fraktionen enthalten also das trimere Cyclohexen.

Dehydrierung von trimerem Cyclohexen.

Die Dehydrierung läßt sich am besten nach der Methode von Diels durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffes mit einem 5 prozentigen Überschuß von Selen auf etwa 320—330° durchführen. Als Reaktionsgefäß eignet sich ein Kolben von 100 ccm Inhalt, dessen Hals 30 cm lang ist und als Steigrohr dient. Zum Durchrühren des Reaktionsgemisches wird ein schwacher Stickstoffstrom dauernd

durch die Flüssigkeit geleitet. Die Abgase passieren eine Sicherheitsflasche, eine Waschflasche mit Wasser als Blasenzähler und vereinigen sich schließlich in einem T-Stück mit einem Leuchtgasstrom, welcher in einem Bunsenbrenner verbrannt wird. Nach der Intensität der blauen Flammenfärbung läßt sich die Selenwasserstoffentwicklung beurteilen. Zur Heizung dient ein elektrisch beheiztes Metallbad, welches auf 320—330° zu halten ist.

20 g trimeres Cyclohexen werden mit 54 g Selen, welche in drei Teilen zu je 18 g allmählich zugegeben werden, dehydriert. Die Selenwasserstoffentwicklung, welche anfangs recht kräftig ist, läßt schon nach wenigen Stunden erheblich nach. Zur völligen Dehydrierung muß der Versuch 6 Tage ohne Unterbrechung laufen. Am 1., 2. und 4. Tage wurde das Selen zugesetzt. Am 6. Tage ist die Selenwasserstoffentwicklung beendet. Nach Absprengen des Kolbenhalses wird die heiße Reaktionsmasse von dem am Boden liegenden unverbrauchten Selen abgegossen. Gesamtmenge 17 g. Nach dem Erkalten erstarrt die schwarze, zähe Masse teilweise kristallin. Sie wird in einen Fraktionierkolben überführt und unter gut ziehendem Abzug bei Normaldruck destilliert. Fast der ganze Kolbeninhalt geht zwischen 340 und 370° über und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer gelben Kristallmasse. Diese wird mehrmals mit ca. 40 ccm 96 prozentigem Alkohol ausgekocht, jeder Auszug für sich filtriert und gekühlt. Allmählich geht alle Substanz in Lösung. Aus den ersten Auszügen fallen nadelförmige Kristalle aus (14 g), während sich in den letzten beiden Auszügen ein voluminöser Niederschlag von Kristallblättchen bildet (0,5 g). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Kochen mit Tierkohle sind die nadelförmigen Kristalle rein weiß und zeigen den konstanten Schmelzpunkt von 85° = I. Die Kristallblättchen bleiben schwach gelblich gefärbt und schmelzen bei 213° = II. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben (vgl. S. 18) sind die beiden Substanzen als m- und p-Diphenylbenzol zu betrachten.

0,1584 g Sbst. I: 0,5460 g CO_2; 0,0878 g H_2O.
0,1366 g Sbst. II: 0,4713 g CO_2; 0,0720 g H_2O.
$C_{18}H_{14}$: Ber. C 93,9%; H 6,1%.
Gef. I: C 94,0%; H 6,2%; II. C 94,1%; H 5,9%.
Mol.-Gew. kryoskop. i. Benzol: $C_{18}H_{14}$ Ber. M = 230.
Gef. I. M = 226; II. M = 225.

Chromsäure-Oxydation von trimerem Cyclohexen.

12,3 g trimeres Cyclohexen wurden in 15 ccm 30 prozentiger Schwefelsäure suspensiert und hierzu langsam eine konz. Lösung von 5 g CrO_3 (3 Atome wirksamer Sauerstoff pro Mol. Kohlenwaserstoff) in Wasser zugetropft. Es trat Erwärmung bis auf 80° ein, und es entweichen 1,5 L eines Gases, welches über konz. Kochsalzlösung aufgefangen wurde. 80% dieses Gases werden durch Kalilauge absorbiert, es liegt also Kohlensäure vor. Wäre der verfügbare Sauerstoff der gesamten Chromsäure in Kohlensäure übergegangen, so hätten 1,65 L Gas entstehen müssen. Aus der Reaktionsmasse konnten durch Ausäthern 7,5 g eines Öles vom Sdp. 6 mm 160 –180° und dem Berechnungsindex $n_D^{20} = 1{,}5127$ gewonnen werden. Es liegt also unverändertes trimeres Cyclohexen vor.

Wurde bei einem gleichen Versuch die Temperatur unter 30° gehalten, oder statt der Schwefelsäure Eisessig angewendet, so änderten sich die Resultate nicht.

Ozonisation von trimerem Cyclohexen.

Versuch 1.

10 g trimeres Cyclohexen wurden mit der dreifachen Menge Eisessig versetzt und in die entstehende Suspension ein Ozonstrom eingeleitet. Nach 16 Stunden war klare Lösung eingetreten, worauf die Ozonisierung noch ca. 5 Stunden fortgesetzt wurde. Durch Erwärmen der Eisessig-Lösung auf 110° werden die Ozonide unter Gasentwicklung zersetzt. Nach Abdampfen des Eisessigs hinterbleiben 8 g eines zähen Öles. Bei dem Versuch, dieses Öl am Kathodenvakuum zu destillieren, trat lebhafte Zersetzung unter Entwicklung mit flüssiger Luft nicht kondensierbarer Gase ein, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte.

Versuch 2.

20 g trimeres Cyclohexen wurden in gleicher Weise ozonisiert, der Eisessig ohne vorherige Zersetzung am Vakuum verdunstet, das hinterbleibende Öl in Äther aufgenommen, mit Bicarbonat gewaschen und im Vakuum vom Äther befreit. Bei 100° zersetzt sich das Öl unter Gasentwicklung. Es dürften also Ozonide vor-

liegen. 8 g des Öles wurden einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei in den Destillierkolben 5 g Bicarbonat gegeben wurden. Aus dem Destillat konnten durch Sättigen mit Kochsalz und Ausäthern 1,9 g eines äußerst zähen Öles (I) gewonnen werden. Der alkalische Rückstand enthält noch 1,5 g ungelöstes Öl (II). Nach dem Ansäuern der Bicarbonatlösung mit verdünnter Mineralsäure waren schließlich noch 3,5 g eines alkalilöslichen Öles (III) zu gewinnen, welches gegen Lackmus saure Reaktion zeigt. Keine der Substanzen zeigt Aldehyd oder Ketonreaktionen, alle zersetzen sich bei dem Versuch, sie zu destillieren, während eine Abscheidung von Kristallen nicht eintritt. Die rohen Öle wurden durch Verbrennung auf ihren Sauerstoffgehalt hin geprüft:

0,0972 g Sbst. I: 0,2544 g CO_2; 0,085 g H_2O.
Gef. I. C 73,9%; H 10,2%; 15,9%.
0,0990 g Sbst. II: 0,2187 g CO_2; 0,1025 g H_2O.
Gef. II. C 77,6%; H 11,6%; O 10,8%.
0,0765 g Sbst. III: 0,2254 g CO_2; 0,0832 g H_2O.
Gef. III. C 80,4%; H 12,2%; O 7,4%.

Der Sauerstoffgehalt ist also bei dem alkalilöslichen Rückstand am höchsten, beim Wasserdampfdestillat am niedrigsten.

4. Das tetramere Cyclohexen und die höheren Polymeren.

Versucht man nach Abtrennung der di- und trimeren Produkte eine weitere Trennung der Polymeren von Cyclohexen, so erhält man bei 6 mm Druck zunächst eine zwischen 220 und 240° destil lierende Hauptfraktion, welcher ein unwesentlicher Nachlauf bis 280° folgt. Das Destillat ist bereits äußerst viskos und fließt beim Umkehren des Gefäßes nicht mehr aus. Bei 280° beginnt Zersetzung des Kolbenrückstandes, weshalb die Destillation am Kathodenvakuum fortzusetzen ist. Hier sind noch Fraktionen zwischen 200 und 300° erhältlich, welche zu einer bernsteinähnlichen Masse erstarren.

Nach mehrfacher Destillation geht die Hauptmenge der höheren Polymeren bei 231—232° über:

0,1527 g Sbst. 0,4916 g CO_2; 0,1665 g H_2O.
$C_{24}H_{40}$: Ber. C 87,8%; H 12,2%; gef. C 87,8%; H 12,2%.
Mol.-Gew. kryoskop. i. Benzol: $C_{24}H_{40}$: Ber. M = 328; gef. M = 324.

Es liegt also das tetramere Cyclohexen vor.

Dehydrierung von tetramerem Cyclohexen.

Die beim trimeren Cyclohexen geschilderte Apparatur wurde auch zur Dehydrierung des tetrameren Kohlenwasserstoffes benutzt. Bei 330—340° werden in 6 Tagen 25 g Kohlenwasserstoff dehydriert. Das Reaktionsgemisch, welches keine Schichtenbildung aufweist, wurde heiß ausgegossen und erstarrte sofort zu einer harten, spröden Masse, welche 40 g wiegt, also noch viel unverbrauchtes Selen enthält. Durch Benzol-Extraktion sind aus dem gepulverten Material nur 3 g in Lösung zu bringen, welche als zähes Harz nach Verdampfen des Benzols zurückbleiben. Der Rest ist nicht in oorganischen Lösungsmitteln löslich, bei dem Versuch, ihn zu destillieren, geht lediglich etwas Selen über, und beim Glühen im Reagenzrohr hinterbleibt nach Abdestillieren des Selens eine kohlige Masse, welche an der Luft langsam verglimmt. Bei Wiederholung des Versuches wurden die Abgase in eine mit Kältemischung gekühlte Vorlage geleitet. Eine Kondensation trat nicht ein. Es hat also eine weitgehende thermische Zersetzung des Kohlenwasserstoffes, wahrscheinlich bis zu gasförmigen Produkten, stattgefunden. Der Versuch, derartige Spaltstücke durch tieferes Kühlen der Abgase zu kondensieren, wurde wegen der gleichzeitig eintretenden Kondensation des Selenwasserstoffes unterlassen.

II. Derivate von dimerem Cyclohexen.

1. Einwirkung von Halogenwasserstoff auf dimeres Cyclohexen.

Versuch 1.

33 g dimeres Cyclohexen werden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und in die mit Wasser gekühlte Lösung unter Ausschluß von Feuchtigkeit, trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium wird der Äther am Vakuum eingedunstet. Es hinterbleibt eine kristalline Masse, welche nach Abpressen auf Ton 40 g wiegt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol, welcher nur kurz zum Sieden erhitzt werden darf, lassen sich nadelförmige Kristalle, deren konstanter Schmelzpunkt 40° beträgt, gewinnen.

0,1441 g Sbst: 0,3820 g CO_2; 0,1365 g H_2O.

0,1538 g Sbst.: 0,1076 g Ag Cl.

$C_{12}H_{21}$ Cl: Ber. C 72,0%; H 10,5%; Cl 17,5%.

Gef. C 72,3%; H 10,6%; Cl 17,3%.

Mol.-Gew. kryosk. i. Benzol: $C_{12}H_{21}$ Cl: Ber. M = 200; gef. M = 206.

Es liegt also ein Monochlordicyclohexyl vor.

Fügt man 20 g Monochlordicyclohexyl zu 100 g absolutem Alkohol, in welchem 5 g Natrium gelöst sind, und erhitzt 3 Stunden zum Sieden, so wird alles Chlor in Form von Natriumchlorid abgeschieden. Nach dem Absaugen des Salzes wird die Lösung stark eingeengt, das hierbei noch ausfallende Chlornatrium gleichfalls abgesaugt, das Filtrat mit Wasser verdünnt, und das hierbei sich abscheidende Öl durch Extraktion mit Äther abgetrennt. Insgesamt wurden 4,9 g Natriumchlorid und nach Verdampfen des Äthers 14 g flüssige Reaktionsprodukte erhalten.

Sdp. $_{760\ mm}$ 237°; n_D^{20} 1,4940; Mol.-Gew. 165.

Es liegt also das unveränderte dimere Cyclohexen vor.

Wird statt Natriumäthylat Eisessig und Natriumacetat oder alkoholische Kalilauge angewandt, so erhält man gleichfalls als einziges Reaktionsprodukt dimeres Cyclohexen.

Versuch 2.

50 g dimeres Cyclohexen werden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und mit trockenem Bromwasserstoff behandelt, welcher in bekannter Weise aus Brom, Wasser und rotem Phosphor zu gewinnen ist. Hierbei trennt sich die vorher einheitliche Lösung in 2 Schichten, welche im Scheidetrichter getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und am Vakuum vom Äther befreit werden. Während der Rückstand aus der oberen Schicht nahezu vollständig kristallin erstarrt, bilden in der unteren Schicht ölige Produkte den Hauptanteil.

Die Kristalle werden abgesaugt und auf Ton getrocknet (35 g). Sie sind aus heißem Alkohol nur in öligem Zustande auszufällen und besitzen in allen anderen organischen Lösungsmitteln zum Umkristallisieren zu hohe Löslichkeit. Bei Aufbewahrung in verschlossener Flasche verfärbt sich die Substanz bald unter Ausscheidung öliger Beimengungen und Bromwasserstoff-Entwicklung. 25 g dieses Körpers wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und die heiße Flüssigkeit zu einer Auflösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol zugefügt. Sofort fällt reichlich Natriumbromid aus, und nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Mischung in der beim Chlorid geschilderten Weise aufgearbeitet. Neben 9,5 g Natriumbromid werden 13 g Öl erhalten, welche mit dem entsprechenden Produkt aus Chlordicyclohexyl identisch sind, also gleichfalls dimeres Cyclohexen darstellen. Demnach liegt in der kristallinen Substanz Monobromdicyclohexyl vor.

Das flüssige Reaktionsprodukt, welches bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf dimeres Cyclohexen entstanden war, liefert in analoger Reaktion mit Natriumäthylat 17,5 g unverändertes dimeres Cyclohexen neben 6,5 g Natriumbromid. Würde es sich um ein dem festen Körper isomeres flüssiges Monobromdicyclohexyl handeln, so hätte mehr Bromnatrium und weniger Kohlenwasserstoff entstehen müssen. Es ist daher anzunehmen, daß es sich um eine Lösung des festen Bromides in nicht angegriffenem dimerem Cyclohexen handelt.

2. Bromierungsprodukte von dimerem Cyclohexen.

33 g dimeres Cyclohexen wurden in 330 g Chloroform gelöst und in guter Kältemischung auf — 16° abgekühlt. Hierzu wurde

eine gleichfalls kalte Lösung von 32 g Brom in 160 g Chloroform vorsichtig zugetropft. Unter Bromwasserstoffentwicklung ging die Entfärbung des Broms momentan vonstatten. Nach Beendigung der Reaktion wurde das von Brom und Bromwasserstoff befreite Chloroform im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende Öl (60 g) begann langsam in der Kälte kristallin zu erstarren. Durch Absaugen wurden 10 g fester Substanz erhalten. Schmp. 122°. Folgende analytischen Werte wurden ermittelt:

0,1736 g Sbst.: 0,2292 g CO_2; 0,0745 g H_2O.
0,1979 g Sbst.: 0,1415 g Ag Br.
$C_{12}H_{19}Br_3$: Ber. C 35,7%; H 4,7%; Br. 59,6%.
Gef. C 36,0%; H 4,8%; Br 59,8%.
Mol.-Gew. kryoskop. i. Benzol: Ber. M = 403; gef. M = 394.

Es liegt also ein Tribromdicyclohexyl vor. Die öligen Anteile wurden nun der Vakuumdestillation unterworfen. Sie gingen bei Kathodenvakuum zwischen 100 und 140° über, und zwar von 100—120° 18 g, 120—130° 14 g und von 130—140° 9 g. Ferner fanden sich in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage noch 4 g Bromwasserstoff. Es tritt also Zersetzung ein, was auch an den bei Wiederholung der Destillation immer tiefer werdenden Siedepunkten zu erkennen ist.

Versuch 2.

40 g dimeres Cyclohexen wurden in 200 ccm Chloroform gelöst und mit 100 g 20prozentiger Schwefelsäure überschichtet. Dazu wurde unter Rühren eine Lösung von 43 g Kaliumbromid und 14 g Kaliumbromat langsam zugetropft. Als alles zugegeben war, trat noch immer glatt Entfärbung ein. Nun wurde die Chloroformlösung vom Wasser getrennt, getrocknet und am Vakuum eingedunstet. Das zurückbleibende Öl wurde mit einer Auflösung von 14 g Natrium in absolutem Alkohol einige Stunden zum Sieden erhitzt, wobei eine ölige Schicht entstand und Ausfällung von Bromnatrium eintrat. Nach Verdünnen des Alkohols mit Wasser wurde die abgeschiedene Ölschicht getrennt, getrocknet und der wiederholten Vakuumdestillation unterworfen. Schließlich wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fr.	Sdp.	g	n_D	Bromzahl	Mol.-Gew.
I	99-104°	5,6 g	1,5005	96,4	175
II	104-106°	0,8 g	—	—	—
III	106-110°	2,0 g	1,5023	96,6	178
IV	110-113°	2,6 g	1,5024	95,4	176
V	113-115°	3,5 g	1,5004	97,0	170
VI	115-120°	5,6 g	1,5001	111,3	187
VII	120-125°	4,5 g	1,4970	109,0	195
VIII	125-130°	3,2 g	1,4960	105,0	212
Rückstd.		5,2 g			
Sa.		33,0 g			

0,1934 g Sbst. I: 0,6161 g CO_2, 0,2079 g H_2O.
$C_{12}H_{20}$: Ber. C 87,8%; H 12,2%. Gef. C 86,9%; H 12,0%
Mol.-Gew. kryosk. i. Benzol: $C_{12}H_{20}$ Ber. 164; Gef. 175.
0,1566 g Sbst. VIII: 0,4510 g CO_2; 0,1609 g H_2O.
$C_{14}H_{23}O$: Ber. C 80,8%; H 11,6%. Gef. C 78,5%; H 11,5%.
Mol.-Gew. kryosk. i. Benzol $C_{14}H_{23}O$ Ber. 208. Gef. 212.

Die vorliegenden Produkte sind noch nicht völlig analysenrein.

Versuch 3.

Um zu mehr einheitlichen Produkten zu gelangen, wurden 200 g dimeres Cyclohexen in analoger Weise mit Bromidbromatlösung behandelt. Aus dem entstehenden Rohöl konnte durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler die Hauptmenge Bromwasserstoff abgespalten werden.

Als die Gasentwicklung nachließ und das Öl bis zum schwachen Sieden erhitzt war, wurde abgekühlt, und das Produkt nach den oben gegebenen Vorschriften zur vollständigen Befreiung von Halogen mit einer Lösung von 10 g Natrium in absolutem Alkohol behandelt. Nach Isolierung der Reaktionsprodukte und dreimaliger Fraktionierung wurden bei Destillation unter 10 mm Druck Fraktionen mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Fr.	Selp.	g	= %	Mol.-Gew.	n_D^{20}	D_4^{20}	Bromzahl
I	102—103°	37	25,0	160	1,4983	0,9090	109—113
II	103—107°	20	13,5	—	—	—	—
III	107—110°	5	3,7	163	1,5073	—	100—102
IV	110—120°	8	5,4	—	—	—	—
V	120—130°	5	3,7	212	1,5112	—	100—104
VI	130—140°	8	5,4	229	1,5045	—	—
Rückstd.		65	43,9	—	—	—	—

0,1711 g Sbst. I: 0,5517 g CO_2; 0,1859 g H_2O.
0,1359 g Sbst. III: 0,4354 g CO_2; 0,1465 g H_2O.
$C_{12}H_{20}$. Ber C 87,8% H 12,2%. Gef. I. C 87,9% H 11,9%;
III. C 87,4% H 12,1%.
Mol-Gew. kryosk. i. Benzol: $C_{12}H_{20}$ Ber. 164. Gef. I. 160; III. 163.
Molekular-Refraktion $C_{12}H_{20}$ F Ber. 52,73; Gef. I. 52, 87.
0,1909 g Sbst. V: 0,5636 g CO_2; 0,1874 g H_2O.
$C_{14}H_{23}O$: Ber. C 80,8% H 11,6%. Gef. C 80,5% H 11,0%.
Mol.-Gew. kryosk. i. Benzol $C_{14}H_{23}O$ Ber. 208; Gef. 212.
0,1692 g Sbst. VI: 0,4459 g CO_2; 0,1503 g H_2O.
Gef. C 71,9%; H 9,9%.
Mol.-Gew. kryosk. i. Benzol. Gef. 229.

Fraktion I—III bestehen aus einem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$, welcher mit dem ursprünglichen dimeren Cyclohexen nicht identisch ist, da er die einer Doppelbindung entsprechende Menge Brom aufnimmt, die Bromzahl von dimerem Cyclohexen, aber, wie oben geschildert, anormal hoch (157—161) ist. Auch der Brechungsindex ist bei dem neuen Kohlenwasserstoff höher als bei dimerem Cyclohexen.

Anmerkung. Auf Grund dieser Erfahrung wurden die Kohlenwasserstoffe auf ihre Bromzahl geprüft, welche aus Monochlor- und Monobromdicyclohexyl durch Behandlung mit Natriumaethylat gewonnen wurden (vgl. S. 39 f). Sie gaben übereinstimmend Bromzahlen von 157—161. Auch hierdurch wird erwiesen, daß es sich dort tatsächlich um das unveränderte dimere Cyclohexen handelte.

Fraktion V stellt auf Grund der analytischen Zahlen Cyclohexyl-Aethoxycyclohexen dar, während in VI stärker sauerstoffhaltige Produkte, wahrscheinlich mit mehreren Aethoxylgruppen, vorliegen.

Reichliche Bildung harziger Rückstände war angesichts der hohen Zersetzungstemperatur zu erwarten.

Nach Wiederholung des Versuches wurden 6 g von Fraktion V über 2 g frisch dargestelltem Kaliumbisulfat am Wasserstrahlvakuum destilliert. Es wurden 3 g Öl erhalten, welches bei nochmaliger Destillation eine zwischen 108 und 110° siedende Fraktion (1,8 g) ergab. Der Rest war in eine harzige Masse übergegangen, welche ähnliche Eigenschaften besitzt wie die schon erwähnten Rückstände bei der Destillation der bromfreien Rohöle.

0,1735 g Sbst: 0,5601 g CO_2; 0,1768 g H_2O.

$C_{12}H_{18}$: Ber. C 88,8%; H 11,2%. Gef. C 88,1%; H 11,4%.

Mol.-Gew. kryoskop. i. Benzol $C_{12}H_{18}$ Ber. M 162; Gef. M 159

Es kann sich also bei der Substanz, deren Menge für eine weitere Untersuchung zu gering ist, um Cyclohexyldihydrobenzol handeln. Die Baeyersche Reaktion auf konj. Doppelbindung ist positiv, eine Anlagerung von schwefliger Säure wie beim Dihydrobenzol, wird aber nicht beobachtet.

3. Reaktion zwischen dimerem Cyclohexen und Schwefelsäure.

Versuch 1.

Aequimolekulare Mengen von dimerem Cyclohexen und konz. Schwefelsäure, welche vorsichtig unter Kühlung mit Kältemischung zusammengefügt waren, wurden 8 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen.

Es war ein festes, in Äther schwer lösliches Harz entstanden, welches sich am Vakuum nicht unzersetzt destillieren läßt.

Versuch 2.

$^1/_5$ Mol. (33 g) dimeres Cyclohexen wurden mit 15 g absolutem Äther versetzt, und zu dieser Lösung unter Kühlung mit Kältemischung 20 g konz. Schwefelsäure zugetropft. Nach 40tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die ätherische Lösung, welche nach Schwefeldioxyd roch, mit Wasser mehrfach gewaschen, ge-

trocknet und eingedampft. Der von den Kristallen durchsetzte Rückstand wurde in Kältemischung gekühlt, worauf die ausgeschiedenen Kristalle durch absaugen von den öligen Anteilen getrennt werden konnten. Die Menge an fester Substanz betrug 6 g. Die öligen Anteile wurden der Vakuumdestillation unterworfen. Unter 3 mm Druck gingen 20 g zwischen 93° und 96° über, sie wurden durch ihren Brechungsindex nD = 1,4944, sowie durch den charakteristischen Geruch als unverändertes dimeres Cyclohexen erkannt.

Versuch 3.

Die wie beim zweiten Versuch zusammengestellte Mischung wurde 8 Tage lang unter guter Rührung auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt. Nach der wie beim 2. Versuch durchgeführten Aufarbeitung hinterblieb ein zähes, sehr unangenehm riechendes Öl, aus welchem sich allmählich Kristalle abschieden. Ihre Menge betrug nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Petroläther 4 g.

Die öligen Anteile wurden nun zwecks weiterer Untersuchung in Äther aufgenommen und mit einer wässrigen Aufschlämmung von Bleicarbonat durchgeschüttelt. Nach Absaugen des Bleicarbonates wurden die Schichten getrennt und die wässrige Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es fielen nur Spuren von Bleisulfid aus, und nach Abdampfen der filtrierten Lösung hinterblieb kein Rückstand. Die Ätherlösung enthält also keine Säuren, welche in wasserlösliche Bleisalze zu überführen sind.

Nach abermaligem Abdampfen des Äthers wurde das hinterbleibende Öl nunmehr der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus den Destillaten konnten 11 g eines Öles durch Extraktion mit Äther gewonnen werden, welche nach der Vakuumdestillation als unverändertes dimeres Cyclohexen erkannt wurden.

Der bei der Wasserdampfdestillation hinterbleibende Rückstand wurde gleichfalls mit Äther extrahiert, nach dessen Verdampfen 12 g eines viskosen Öles zurückblieben. Der Versuch, dieses Öl bei 5 mm Druck zu destillieren, gelang nicht, da Zersetzungserscheinungen eintraten.

Das Öl konnte jedoch am Kathodenvakuum untersetzt destilliert werden. Dabei wurden zwei etwa gleich große Fraktionen eines äußerst viskosen Destillates aufgefangen, welche von 160—170° und von 170—180° übergingen. Im Kolben hinterblieb ein beim

Abkühlen glashart werdender Rückstand, welcher schwefelhaltig war, während die Destillate nur Spuren von diesem Element enthielten.

Versuch 4.

200 g dimeres Cyclohexen wurden in der gleichen Menge Äther gelöst und unter guter Kühlung mit 120 g konz. Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wurde unter Rührung 8 Tage lang am Rückflußkühler auf 40° erhitzt.

Die Aufarbeitung wurde in der schon beschriebenen Form durchgeführt, wobei 32 g kristalliner Substanz zu gewinnen waren. An flüssigen Reaktionsprodukten wurden lediglich 157 g unverändertes dimeres Cyclohexen erhalten.

Aufarbeitung der kristallinen Bestandteile.

Nach systematischer Erprobung verschiedener Lösungsmittel erwies sich ein Benzin vom Siedepunkt 60—70° als besonders geeignet zum Umkristallisieren der in den vorliegenden Versuchen erhaltenen festen Körper. Nach einmaligem Umkristallisieren zeigt die Substanz einen Schmelzpunkt von 106°. Bei dauernder Wiederholung dieser Operation steigt der Schmelzpunkt langsam immer höher. Mit seinem Ansteigen nimmt die Löslichkeit der Substanz in Alkohol immer mehr ab. Eine schon weitgehend gereinigte Substanz, deren Schmelzpunkt inzwischen bereits auf 120° gestiegen ist, läßt sich daher nun aus Alkohol weiter umkristallisieren. Unter Verwendung dieses Lösungsmittels steigt der Schmelzpunkt schnell höher, bis er schließlich bei 136—138° konstant wird. Das Verfahren ist äußerst zeitraubend, auch bleiben beträchtliche Mengen der angewandten Substanz in den Mutterlaugen zurück.

0,1433 g Sbst: 0,3137 g CO_2; 0,1063 g H_2O.

0,1584 g Sbst.: 0,1511 g Ba SO_4.

$C_{12}H_{19}O_3$ S: Ber. C 59,0%; H 8,2%; S 13,2%. Gef. C 59,7%; H 8,3%; S 13,1%

Mol.-Gew. kryoskop. i. Benzol: $C_{12}H_{19}O_3$: Ber. M 243; Gef. M 249.

4. Einwirkung von Benzopersäure auf dimeres Cyclohexen.

Versuch 1.

Die für die folgenden Versuche benutzte Benzopersäure wurde aus Benzoylperoxyd mit Natriumäthylat nach bekannten Vorschrif-

ten dargestellt und kam in Chloroform gelöst zur Anwendung. Die Menge des aktiven Sauerstoffs wird durch Titration mit Jodkali und Thiosulfat vor Beginn des Versuches ermittelt, und der Zusatz an dimerem Cyclohexen auf Grund dieser Titration berechnet.

103 g dimeres Cyclohexen werden vorsichtig zu der entsprechenden Menge Benzopersäure zugegeben, welche in 0,5 L Chloroform gelöst ist. Trotz guter Kühlung mit Kältemischung steigt dabei die Temperatur von — 10° bis auf + 15° an. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung wiederholt mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet, das Chloroform verdampft und der Rückstand (109 g) mehrfach im Vakuum fraktioniert. Schließlich werden folgende Fraktionen bei p = 10 mm erhalten: I. 102—105°: 5,8 g; II. 105—110°: 2,1 g; III. 110—115°: 0,8 g; IV. 116—120°: 54,2 g; V. 120—125°: 12,0 g. Rückstand: 5,0 g.

Die Hauptfraktion IV wurde analysiert:

0,1278 g Sbst: 0,3768 g CO_2; 0,1268 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O$: Ber. C 80,0%; H 11,1%. Gef. C 80,4%; H 11,1%.

Mol.-Gew. kryoskop. i. Benzol:

$C_{12}H_{20}O$ Ber. M 180; Gef. M 178.

Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}4848$

Die Substanz nimmt kein Brom auf, besitzt also gesättigtten Charakter. Es handelt sich also um ein Cyclohexyl-Cyclohexenoxyd.

Versuch 2.

5 g Cyclohexyl-Cyclohexenoxyd wurden in absolutem Äther gelöst und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung blieb über Nacht stehen, wurde dann mit Wasser gewaschen, getrocknet, und der Äther verdampft. Es hinterbleibt ein braunes Öl, welches auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen ist, Ausbeute 5 g. Dieses Öl wurde nun bei 4 mm Druck destilliert, und das farblos übergehennde Destillat in 4 etwa gleichgroßen Fraktionen aufgefangen, welche bei 110—120°, 120—130°, 130—140° und 140—150° sieden. Durch Vorlegen von Silbernitratlösung wurde festgestellt, daß während der Destillation starke Bromwasserstoffabspaltung eintritt. Die letzten übergehenden Anteile erstarren kristallin.

Versuch 3.

18 g Cyclohexyl-Cyclohexenoxyd wurden mit 100 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure — eine andere Probe mit 100 ccm

n-Salzsäure — 5 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Es war eine Zusammenballung kristalliner Massen mit öligen Anteilen entstanden, welche durch Absaugen getrennt werden konnten. 3 g fester Substanz wurden isoliert. Die öligen Anteile kristallisieren bei weiterem Schütteln mit verdünnter Mineralsäure gleichfalls. Aus den festen Anteilen ist nach häufigem Umkristallisieren aus Heptan ein Produkt vom Schmelzpunkt 140—141° zu erhalten.

0,1398 g Sbst.: 0,3696 g CO_2; 0,1374 g H_2O.
$C_{12}H_{22}O_2$: Ber. C 72,3%; H 11,1%. Gef. C 72,1%; H 11,0%.
Mol.-Gew. kryosk. i. Benzol $C_{12}H_{22}O_2$ Ber. M 198. Gef. M. 192.

Es liegt also ein Cyclohexyl-Cyclohexandiol vor.

III. Darstellung und Polymerisation von Cyclopenten.

1. Cyclopentanon.

4 Portionen zu 250 g Adipinsäure wurden in Glasretorten mit 10 g Bariumhydroxyd verschmolzen und der trockenen Destillation unterworfen. Die Temperatur wurde so geregelt, daß ein in die Schmelze tauchendes Thermometer 295° anzeigte. Es gehen Cyclopentanon und Wasser über, während ein kohliger Rückstand in der Retorte hinterbleibt. Das vom Wasser getrennte Keton wird getrocknet und rektifiziert. Wir erhielten insgesamt 500 g Cyclopentanon von konstantem Siedepunkt, die Ausbeute beträgt also 87% der Theorie.

2. Cyclopentanol.

50 g Cyclopentanon wurden mit 50 ccm Äther vermischt und mit 50 ccm Wasser unterschichtet. Unter häufigem Umschütteln werden 10 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen, nach ihrer Auflösung das Wasser abgelassen und erneuert, und diese Operation wiederholt, bis 50 g Natrium aufgelöst worden sind. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers werden durch Destillation 23 g Cyclopentanol vom Siedepunkt 139° erhalten. Aus den dargestellten 500 g Keton wurden insgesamt 200 g Alkohol gewonnen.

3 g Cyclopentanol wurden in Alkohol gelöst, mit etwas Natronlauge alkalisch gemacht und 5 g Benzaldehyd zugesetzt. Es trat Abscheidung von 0,4 g der Dibenzylidenverbindung ein, woraus sich berechnen läßt, daß der Alkohol noch 4,3% Keton enthält.

3. Cyclopenten.

100 g Cyclopentanol werden in einem mit langem Fraktionieraufsatz versehenen Kolben mit Chlorzink erhitzt. Der größte Teil der Substanz destilliert unterhalb 100° über. Das Destillat wird unter Kühlung mit Kältemischung aufgefangen, getrocknet und rektifiziert. 65 g besitzen schließlich den richtigen Siedepunkt von 45°. Die Ausbeute an Cyclopenten beträgt mithin 85% der Theorie. Aus 200 g Cyclopentanol wurden insgesamt 120 g Cyclopenten gewonnen.

4. Polymerisation von Cyclopenten.

Versuch 1.

25 g Cyclopenten werden in einem durch Kältemischung gekühlten Bombenrohr mit Borfluorid gesättigt, das Rohr wird zugeschmolzen und 14 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Alsdann wird die Mischung mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Folgende Fraktionen werden erhalten: I. 43—60°: 14 g; II. 60—170°: 1,0 g; III. 170—192°: 0,5 g; IV. 192—220°: 2,8 g; V. 220—250°: 1,0 g; VI. 250—320°: 3,0 g. Rückstand: 1,5 g.

Aus Fraktion I ist mit Äthylnitrit und Salzsäure ein Nitrosochlorid zu gewinnen (0,8 g), welches blaue Farbe besitzt und nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 94° schmilzt.

Versuch 2.

20 g Cyclopenten werden im Bombenrohr mit Borfluorid gesättigt und 8 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach der Aufarbeitung in bekannter Weise wurden folgende Fraktionen erhalten: I. unter 180°: 2 g; II. 180—200°: 4 g; III. 200—220°: 2 g; IV. 220—250°: 3 g; 5. 250—320° 3 g. Rückstand: 2 g.

Fraktion II gibt mit Aethylnitrit und Salzsäure 1,2 g eines Nitrosochlorides, welches farblos ist und nach dem Umkristallisieren bei 112° schmilzt.

Versuch 3.

12 g Cyclopenten wurden mit 2 g Borchlorid 20 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach der Aufarbeitung destillierten 4 g unterhalb 100°, 0,5 g bis 190°, 1,5 g bis 310° und 3 g zeigten Siedepunkte über 310°.

5. Kondensationsprodukte, welche bei der alkalischen Reduktion von Cyclopentanon entstehen.

Von den Reduktionsprodukten aus Cyclopentanon wurden 25 g einer zwischen 240 und 270° siedenden Fraktion über 20 g Chlorzink destilliert. Es gingen 10 g eines mit Wasser vermischten Öles über, welches mit Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Bei der Rektifikation zeigen 6 g des Öles einen konstanten Siedepunkt von 187°, 3 g von dieser Fraktion wurden mit Aethylnitrit und Salzsäure behandelt, wobei ein blaugefärbtes Nitrochlorid ausfiel, welches nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 94° zeigt und mit dem entsprechenden, aus den Polymeren von Cyclopenten gewonnenen Nitrosochlorid vermischt, keine Schmelzpunkt-Erniedrigung zeigt.

Lebenslauf.

Ich, Ralph Max Schwemer, preußischer Staatsangehöriger, wurde am 12. 1. 1903 als Sohn des Generalagenten Franz Schwemer zu Berlin-Friedenau geboren. Im Jahre 1906 wurde ich von dem Generaldirektor Max Schwemer zu Breslau adoptiert, besuchte 1909 bis 1921 das Städtische Johannes-Gymnasium zu Breslau, wo ich Ostern 1921 die Reife-Prüfung bestand. Ostern 1921 bis Dezember 1926 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Technischen Hochschule zu Breslau, der Universität Freiburg i. Br. und der Technischen Hochschule zu Danzig. In Danzig bestand ich Dezember 1926 das Diplom-Examen und habe dann von Februar 1927 bis April 1929 am Schlesischen Kohlenforschungs-Institut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zu Breslau unter Leitung von Herrn Professor Dr. F. Hofmann die vorliegende Dissertation angefertigt.